



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Science et Génie des Matériaux

Présentée et soutenue par :

M. ALEXANDRE MICHAU

le vendredi 4 novembre 2016

Titre :

DEPOTS CHIMIQUES EN PHASE VAPEUR DE REVETEMENTS A BASE
DE CHROME SUR SURFACES COMPLEXES POUR
ENVIRONNEMENTS EXTREMES: EXPERIMENTAL ET SIMULATION

Ecole doctorale :

Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :

Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (C.I.R.I.M.A.T.)

Directeur(s) de Thèse :

M. FRANCIS MAURY

M. RAPHAEL BOICHOT

Rapporteurs :

M. FREDERIC SANCHETTE, UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE DE TROYES

M. YANN LE PETITCORPS, UNIVERSITE BORDEAUX 1

Membre(s) du jury :

Mme BRIGITTE CAUSSAT BONNANS, INP TOULOUSE, Président

M. RAPHAEL BOICHOT, INP DE GRENOBLE, Membre

“ Commencer est facile, achever est difficile „

Proverbe Russe

Cette thèse a été co-dirigée entre les laboratoires du **CIRIMAT** (Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des MATériaux, UMR 5085) à Toulouse et du **SIMaP** (Science et Ingénierie des MATériaux et Procédés, UMR 5266) à Grenoble.



Elle est le fruit d'un partenariat entre le **Programme Transverse sur les Matériaux Avancés** du **CEA** (Commissariat à l'Energie Atomique et aux énergies alternatives), le **CIRIMAT** à Toulouse et le Labex **CEMAM** (Centre of Excellence of Multifunctional Architected Materials, n°AN-10-LABX-44-01) de Grenoble.



Remerciements

Je remercie en premier lieu tous les membres de mon jury de thèse et en particulier Brigitte Caussat, professeur au LGC à l'INP Toulouse pour avoir accepté d'être examinatrice mais surtout de présider le jury et d'animer la discussion après ma présentation. Je tiens aussi à remercier Yann Le Petitcorps, professeur au LCTS à l'Université de Bordeaux, et Frédéric Sanchette, professeur à l'ICD-LASMIS de l'Université Technologique de Troyes, pour leur rôle de rapporteur, ce qui n'était pas une tâche aisée au regard du nombre de pages constituant le manuscrit.

Je remercie bien évidemment Fernando Lomello, ingénieur docteur au CEA Saclay qui a très gentiment accepté de remplacer Frédéric Schuster pour ma soutenance et a pris ce rôle très au sérieux. Je le remercie également pour les essais et les caractérisations qu'il a entrepris au CEA dans le cadre de mes travaux. Je voudrais de plus remercier Michel Pons, directeur de recherches au SIMaP à Grenoble INP, qui a pris part à mes travaux de recherche, pour son expertise sur la simulation numérique des procédés CVD mais aussi sur la vallée de Palm Springs !

Je ne peux que remercier mon équipe encadrante, constituée officiellement de Francis Maury, directeur de recherche au CIRIMAT à l'INP Toulouse et de Raphaël Boichot, maître de conférence au SIMAP à Grenoble INP, mais aussi constituée officieusement de Frédéric Schuster, ingénieur docteur au CEA à Saclay. Je remercie Francis Maury du fond du cœur pour m'avoir fait confiance pendant ces trois années et ce dès mon recrutement. Je le remercie de m'avoir initié à cette très belle science que sont les procédés de dépôt par CVD de revêtements et à tous les défis que cette technologie doit relever. Je le suis très reconnaissant de m'avoir guidé de manière admirable scientifiquement et humainement (en considérant son emploi du temps chargé en début de thèse et nos deux caractères) dans cette voie et de m'avoir confié cette activité. De l'autre côté de la France, je remercie Raphaël Boichot pour son accueil toujours chaleureux à Grenoble, de ses enseignements à Phelma (qui m'ont en partie permis d'accéder à cette thèse) à son activité de recherche et son expérience approfondie des procédés de dépôt de revêtement CVD, tant sur le point expérimental qu'au niveau de leur simulation numérique. Je voudrais remercier celui qui n'apparaît pas, ni dans mon contrat, ni vis-à-vis de l'école doctorale, mais qui a tenu un rôle de premier plan dans mes travaux, Frédéric Schuster. De par sa sympathie, sa présence et sa rigueur, il a su orienter mes travaux et leur donner une dimension extrêmement valorisante (propriété intellectuelle, construction d'un réacteur pilote), avec une approche et une efficacité redoutable. Je le remercie aussi pour les discussions sur la recherche en général (au détour d'une bonne table) que nous avons tous pu avoir dans ce projet et enfin pour la confiance qu'il a pu me porter et qui je l'espère continuera dans les prochaines années.

J'ai une pensée pour toutes les personnes que j'ai pu rencontrer au laboratoire du CIRIMAT, que ce soit ceux qui m'ont aidé dans mes travaux mais aussi ceux qui font tout simplement de cet endroit un environnement de travail très amical. Je remercie tous mes collègues de l'équipe SURF avec qui j'ai pu discuter et partager des moments et plus particulièrement Daniel armé de ses baskets, Diane, Pierre-Luc et par extension Ronan chez les MEMO qui furent les premiers à me former sur des métiers comme la plomberie ou l'électricité, nécessaires à tout bon expérimentateur CVD. Je fais un clin d'œil à tout le bureau de jeunes surfeurs du 1^{er} étage et notamment à ceux qui vont à San Diego en babouches, certes c'est plus confortable pour le vol, mais ça prend plus de temps pour passer l'immigration américaine.

Je tiens aussi à remercier les personnes qui m'ont aidé à faire des caractérisations ou qui m'ont formé sur des moyens de caractérisations. C'est une partie très importante de mes travaux et les personnes que j'ai pu rencontrer ont toujours été de bon conseil, en apportant un œil différent et leur avis de spécialiste.

Je remercie ensuite mes collègues de bureau, ceux qui sont déjà partis, ceux qui sont arrivés et ceux qui gesticulent toutes les heures pour satisfaire les exigences d'activité physique de leur bracelet connecté. Je remercie aussi les collègues du bureau d'à côté, Aurélien (malgré l'assassinat de mon poisson rouge et des tentatives régulières de meurtre sur ma personne par l'intermédiaire de sa Peugeot 106), Ugras (pour nos virées en vélo qui n'ont pas duré), André (pour nos virées en vélo qui ont duré) et Matthieu (parce que c'est un homme sensible). Je suis aussi reconnaissant à tous les « jeunes » du laboratoire, quelle que soit leur équipe ou leur bureau pour la bonne entente et ambiance qu'ils ont mis en place : Nicolas, Omar, Olivier, Caminde, Claire, Florian, Jon, Alexandra, Elodie, Marlette, Benoît, Tom, Alessandro, Jacques, Charlotte, Anne, Maëlen, Claire, Andréas, Yannis, Khaled, Pauline, Mathilde, Jean, Loïc, Pierre, Alexandre (P), Bruno, Jérémy, Thomas, Clément, Maxime, Bertrand, Coralie, Héloïse, Romain, Sylvaine, Pierre, Maëla, Camille, Sabrina, Rosanne, Franck, Nathan et Alexandre (F).

J'inclus dans mes remerciements tout le personnel administratif, technique, informatique, qui ont rendu possible mes travaux, spécifiquement l'équipe des secrétaires du CIRIMAT sans qui le laboratoire ne tournerait tout simplement pas.

Je souhaite remercier tous les collègues de Grenoble, les doctorants (pour le café et la partie de Worms d'après le déjeuner), les permanents, les techniciens et je pense en particulier à Iona Nuta et Christian Chatillon pour la thermodynamique et Fabienne Fonseca pour ce qui concerne la gestion et grâce à qui j'ai pu rencontrer une personne que je chérie énormément aujourd'hui.

J'adresse mes remerciements à toutes les personnes travaillant à l'antenne de l'UTT à Nogent et je pense à Sofiane Achache pour les caractérisations mécaniques et à Frédéric Sanchette pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

Je remercie tous ceux qui ont participé, de près ou de loin, directement ou indirectement à ces travaux et que j'aurais pu oublier dans les paragraphes ci-dessus. Me connaissant et écrivant ces dernières lignes un peu dans la précipitation, je sais qu'il y en a. J'en profite pour remercier les amis qui sont venus me voir le jour de ma soutenance de plus ou moins loin, certainement choqués par le fait de me voir porter une cravate.

J'ai une dernière pensée pour ma famille qui me suit et me soutient depuis toujours, qui n'a jamais rechigné à m'aider même dans la précipitation et qui m'a constamment porté pour aller plus loin. Je n'ai qu'un seul regret, c'est de ne pas pouvoir continuer de partager tout ceci avec mes deux grands-pères, qui m'ont appris à grandir.

Ce qui est le plus important pour moi, à l'aube de ma carrière professionnelle, est d'avoir pu nouer des liens forts pendant ces trois ans, qui j'espère resteront noués pendant encore de longues années. J'ai trouvé des collègues, des amis et parfois encore plus.

“ Un mur ne se fait pas avec une seule pierre ”

Proverbe Russe

Production

Communications

- Poster : **Deposition process on 3D components for severe environments: modelling and optimization.** A. Michau, *Journées Scientifiques CEMAM*, Grenoble, 11 Janvier 2016.
- Oral : **Low temperature chemical vapor deposition of carbides coatings using direct liquid injection of metalorganic precursors.** A. Michau, F. Maury, F. Schuster, R. Boichot, M. Pons, *43th ICMCTF*, 25 au 29 Avril 2016, San Diego.
- Invité : **Dépôt chimique en phase vapeur de céramiques carbures par injection liquide d'organométalliques: exemples avec SiC, HfC et CrC_x.** F. Maury, A. Michau, F. Schuster, *Journée Technique « Dépôts et revêtements céramiques en couches épaisses »*, Pôle Européen de la Céramique, Limoges, 7 Juillet 2016.
- Accepté à l'oral : **Chromium Carbide Growth at Low Temperature by a High Efficient DLI-MOCVD Process in Effluent Recycling Mode.** A. Michau, F. Maury, F. Schuster, R. Boichot, M. Pons, E. Monsifrot, *44th ICMCTF*, 24 au 28 Avril 2017, San Diego.

Propriété intellectuelle

- Demande de brevet en France n° **FR 1562862**
Titre public : « **Procédé avec recyclage** » (CEA, INPT). 18 Décembre 2015. F. Schuster, F. Maury, A. Michau, M. Pons, R. Boichot, F. Lomello.
- Demande de brevet en France n° **FR 1659274**
Titre public : « **Procédé de fabrication d'un composant métallique** » (CEA). 28 septembre 2016. F. Schuster, F. Lomello, J.C. Brachet, F. Maury, A. Michau, R. Boichot, M. Pons.
- Demande de brevet en France n° **FR 1659275**
Titre public : « **Composant substrat métallique et utilisation** » (CEA). 28 septembre 2016. F. Schuster, F. Lomello, J.C. Brachet, F. Maury, A. Michau, R. Boichot, M. Pons.
- Demande de brevet en France n° **FR 1659276**
Titre public : « **Composant avec CrC amorphe** » (CEA). 28 septembre 2016. F. Schuster, F. Lomello, J.C. Brachet, F. Maury, A. Michau, R. Boichot, M. Pons.
- Demande de brevet en France n° **FR 1659277**
Titre public : « **CrC amorphe et utilisation** » (CEA). 28 septembre 2016. F. Schuster, F. Lomello, J.C. Brachet, F. Maury, A. Michau, R. Boichot, M. Pons.

- Demande de brevet en France n° **FR 1659278**
Titre public : « **Composant avec chrome métastable** » (CEA). 28 septembre 2016. F. Schuster, F. Lomello, J.C. Brachet, F. Maury, A. Michau, R. Boichot, M. Pons.
- Demande de brevet en France n° **FR 1659279**
Titre public : « **Chrome métastable et utilisation** » (CEA). 28 septembre 2016. F. Schuster, F. Lomello, J.C. Brachet, F. Maury, A. Michau, R. Boichot, M. Pons.
- Demande de brevet en France n° **FR 1659280**
Titre public : « **Procédé de fabrication d'un composant composite** » (CEA). 28 septembre 2016. F. Schuster, F. Lomello, J.C. Brachet, F. Maury, A. Michau, R. Boichot, M. Pons.
- Demande de brevet en France n° **FR 1659281**
Titre public : « **Composant composite et utilisation** » (CEA). 28 septembre 2016. F. Schuster, F. Lomello, J.C. Brachet, F. Maury, A. Michau, R. Boichot, M. Pons.

Introduction

L'avenir du secteur nucléaire

Le secteur de l'énergie nucléaire, qu'on en soit partisan ou détracteur, continue de produire la grande majorité de l'électricité consommée en France et ce depuis plusieurs années. La part de la production Française en électricité provenant du parc nucléaire était d'environ 77 % en 2014 [1].

La loi relative à la transition énergétique du 17 août 2015 [2] prévoit de modifier le mix énergétique actuel de la France avec plusieurs objectifs pour 2025, 2030 et 2050. D'ici 2030, il faudra réduire la consommation énergétique primaire des énergies fossiles de 30 %, porter la part des énergies renouvelables à 23 % de la consommation finale brute d'énergie et réduire la part du nucléaire dans la production d'électricité à 50 % à l'horizon 2025. Enfin, la consommation énergétique finale devra être réduite de 50 % en 2050 par rapport à la référence 2012. Attention, toutes ces considérations concernent la France. La demande énergétique à l'échelle mondiale devrait quant à elle doubler en 2030 et c'est un marché sur lequel la France se positionne.

Considéré comme une énergie décarbonée au même titre que les énergies renouvelables, la sortie du nucléaire n'est pas du tout envisagée par la loi de transition énergétique. Elle contient même un titre (VI) nommé « Renforcer la sûreté nucléaire et l'information des citoyens ». C'est aussi l'ambition de tous les acteurs du secteur d'améliorer la sécurité des installations, mais aussi leurs performances. En parallèle, on assiste au développement du nucléaire du futur (réacteurs de quatrième génération), qui marquerait un tournant dans l'utilisation des ressources dans le parc actuel.

Les réacteurs nucléaires installés en France servant à produire de l'électricité sont exclusivement des REP (Réacteurs à Eau Pressurisée). Ils utilisent comme combustible de l'uranium enrichi, dont le procédé de fabrication génère de l'uranium appauvri (sur 8 tonnes d'uranium naturel, 1 tonne d'uranium enrichi est produite pour 7 tonnes d'uranium appauvri rejetées). La production d'électricité à partir de l'uranium enrichi génère à son tour des déchets radioactifs tels que du plutonium et des actinides mineurs (à haute activité et à vie longue). Il est aujourd'hui possible de recycler une partie de l'uranium appauvri et du plutonium en un nouveau combustible (le MOX, un oxyde mixte d'uranium et de plutonium), mais celui-ci ne peut être utilisé efficacement qu'une seule fois). Du MOX usé est donc à son tour généré.

Les Réacteurs à Neutrons Rapides (RNR) constituent une rupture dans le cycle de gestion des combustibles et des déchets. Ils permettraient de brûler tout l'uranium, sans restriction sur le fait qu'il soit enrichi ou appauvri. Il serait aussi possible d'utiliser tout le plutonium comme combustible, que ce soit du plutonium déjà produit par le parc REP en fonctionnement, ou qu'il s'agisse de plutonium produit par les RNR. Les stocks d'uranium appauvri et de plutonium permettraient en outre à la France de produire de l'électricité pendant plusieurs milliers d'années sans avoir recours à de l'uranium naturel. Enfin, les actinides mineurs peuvent être transformés par ce type de réacteurs en éléments à vie plus courte. Le développement des RNR est donc crucial pour la filière nucléaire. Les études de conception d'ASTRID, le démonstrateur technologique pour la quatrième génération de réacteurs nucléaires ont commencé en 2010 pour une mise en service horizon 2025.

L'avenir est donc à la coexistence de réacteurs de seconde et troisième génération, produisant du plutonium et indirectement de l'uranium appauvri avec ceux de quatrième génération, pouvant consommer ces déchets en tant que combustible, pour une utilisation durable des ressources.

La sûreté et les gaines de combustible dans le parc REP

Le parc nucléaire actuel de production d'électricité est constitué de REP, utilisant donc de l'eau comme fluide caloporteur. Cette dernière est pressurisée pour lui permettre de rester liquide à des températures plus élevées qu'à pression atmosphérique, dans le but d'atteindre de meilleurs rendements. La sûreté de chaque réacteur est assurée par trois barrières de confinement successives. La première barrière, directement exposée, est la gaine qui enveloppe les crayons de combustible. Ce tube en alliage de zirconium, d'un diamètre interne d'environ 8 mm pour une longueur de 4 m, contient les pastilles de combustible qui sont le siège des réactions nucléaires. La chaleur dégagée par ces réactions est évacuée à travers la gaine vers le circuit primaire, qui constitue la deuxième barrière de confinement.

Le circuit primaire est un circuit fermé d'eau pressurisée récupérant la chaleur de l'assemblage des gaines en les refroidissant. Cette chaleur est ensuite retransmise à un deuxième circuit d'eau au sein d'un générateur de vapeur, pour produire ultérieurement de l'électricité. Si la première barrière venait à rompre, c'est le circuit primaire qui retiendrait alors les produits radioactifs présents dans le combustible.

Enfin, le bâtiment en béton abritant le réacteur sert d'enceinte de confinement, de troisième barrière. C'est l'ultime rempart dans l'éventualité où le circuit primaire romprait.

Il est inutile de rappeler que malgré toutes les mesures prises conjointement par chaque agence nationale de sûreté nucléaire, un nombre encore important d'incidents et d'accidents subsiste, qu'ils soient dus à une erreur humaine ou de matériel. La catastrophe de Fukushima en est l'ultime et terrible exemple. Le travail de consolidation nécessaire n'est pas seulement à faire sur les barrières de confinement, mais sur toute la chaîne de conception, production et exploitation. On se limitera dans cette thèse à l'amélioration des performances des tubes de gaines, la première barrière de confinement.

En fonctionnement, les gaines de combustible nucléaires sont plongées dans la cuve du réacteur, remplie d'eau du circuit primaire. A son contact, l'alliage de zirconium constituant les gaines s'oxyde de manière relativement lente en conditions de service. L'oxyde formé en paroi externe étant fragile, la durée de vie des gaines est en partie limitée par l'épaisseur maximale d'oxyde acceptable. Au-delà, l'épaisseur résiduelle d'alliage de zirconium sain et ductile est insuffisante pour garantir de bonnes propriétés mécaniques visant à un confinement optimal du combustible nucléaire. La possibilité de limiter ou de retarder une telle oxydation peut donc s'avérer cruciale en conditions accidentelles. Ces conditions sont par exemple atteintes dans le cas de scénarios hypothétiques accidentels type RIA (pour Reactivity Insertion Accident) ou APRP (Accident de Perte de Réfrigérant Primaire), voire en conditions de dénoyage de la piscine de stockage de combustible usé. Elles se caractérisent notamment par de hautes températures, généralement supérieures à 700 °C, en particulier comprises entre 800 °C et 1200 °C. À de telles températures, peu importe que l'eau du circuit primaire soit toujours pressurisée ou non, elle se présente sous forme de vapeur. L'oxydation en conditions accidentelles est beaucoup plus critique qu'en conditions de fonctionnement normal du réacteur nucléaire, car la détérioration du gainage, première barrière de confinement du combustible, est plus rapide et les risques associés plus importants. Ces risques sont principalement les suivants :

- Dégagement d'hydrogène ;
- Fragilisation du gainage à haute température, par l'oxydation voire, dans certaines conditions, l'hydruration du gainage ;
- Fragilisation du gainage à la trempe, provoquée par la diminution brutale de température lors de l'apport massif d'eau pour la mise en sécurité du cœur du réacteur nucléaire ;

- Faible tenue mécanique du gainage après la trempe ou le refroidissement, en cas d'opérations de manutention après accident, de répliques de séismes...

Compte tenu de ces risques, il est essentiel de limiter au mieux l'oxydation à haute température du gainage afin d'améliorer la sûreté des réacteurs nucléaires. Par ailleurs, le scénario d'APRP engendre aussi un éclatement possible des gaines de combustible à cause d'une élévation brutale et simultanée de la température des gaines et de la pression interne. Le ballonnement de la gaine et son oxydation accélérée conduisent parfois à cette éventualité. Dans ce cas l'intérieur de la gaine est mis à nu, exposé au milieu du circuit primaire, la gaine libérant par la même occasion quelques produits radioactifs. C'est alors toute la paroi interne de la gaine qui est susceptible de s'oxyder voire éventuellement de subir une hydruration massive localisée, appelée hydruration secondaire, à cause de l'appauvrissement en oxygène de l'atmosphère en vapeur d'eau par effet de confinement. La fragilisation occasionnée est alors susceptible d'entraîner de multiples fissurations lors de la trempe ou lors de sollicitations mécaniques après la trempe. Dans tous les cas, une perte d'efficacité du refroidissement des assemblages de gaines est à craindre, ainsi qu'un relargage encore plus intensif de produits radioactifs.

L'objectif est de limiter, de retarder voire d'éviter ces phénomènes d'oxydation interne et externe et d'hydruration secondaire sur les gaines de combustibles après leur éclatement en situation d'APRP mais aussi de limiter l'oxydation externe en conditions de service. La solution retenue est de traiter les surfaces externe et interne en déposant un revêtement protecteur adéquat. Des études visant à démontrer dans un contexte nucléaire l'intérêt d'un revêtement métallique protecteur et notamment du chrome sur un substrat en alliage de zirconium existent depuis plusieurs dizaines d'années [3]. Un procédé permettant un traitement de tubes et qui de surcroît ne requiert pas la manipulation de produits désormais rendus illégaux (ou en passe de le devenir) par la réglementation européenne REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of CHemicals) n'existe pas industriellement. La difficulté principale n'est pas de recouvrir la paroi externe du tube, ceci pouvant être fait par un procédé PVD (Physical Vapor Deposition) breveté [4], avec un revêtement multicouche à base de chrome (Cr/Nb-Cr-Ti) par exemple, améliorant la résistance à l'oxydation en conditions accidentelles [5]. En revanche, de par son accès restreint, c'est la paroi interne qui pose problème. La géométrie de la pièce à recouvrir n'est pas en soi compliquée, mais les dimensions, environ 8 mm de diamètre interne pour 4 m en longueur, rendent le dépôt infiniment plus fastidieux. Seuls les procédés CVD (Chemical Vapor Deposition) sont assez flexibles dans cette configuration pour garantir un revêtement suffisamment homogène en épaisseur sur toute la longueur, à l'intérieur et à l'extérieur de la gaine, tout en respectant le critère environnemental imposé par REACH. Un brevet [6] avait déjà été publié par Framatome et Cogema (maintenant Areva) à ce sujet pour déposer des revêtements d'oxydes de chrome par MOCVD à l'intérieur de gaines de combustible avec un système au défilé.

Les revêtements à base de chrome par CVD pour protéger les gaines

Au sein de la famille des procédés CVD, c'est plus précisément la DLI-MOCVD (Direct Liquid Injection – MetalOrganic Chemical Vapor Deposition) qui sera employée, pour revêtir les gaines. Seul le dépôt en paroi interne des gaines est visé pour l'instant car il constitue l'étape déterminante, distinguant la CVD des autres procédés. La singularité de cette variante réside dans deux aspects. Premièrement, le précurseur utilisé (l'espèce chimique servant à faire croître le film) appartient au groupe des molécules organométalliques dont la particularité est une plus faible température de décomposition que des précurseurs usuels (halogénures). Pour le système chimique étudié, cela permet de réduire d'au moins 500 °C la température de dépôt, en passant de 1000 à moins de 500 °C, ce qui est

indispensable pour traiter des alliages de zirconium de dernière génération dont les températures de traitement thermiques s'échelonnent entre 550 et 800 °C [7]. Il est en effet impensable de procéder à un traitement de surface à une température pouvant affecter les propriétés ou la microstructure du substrat. Ce dernier doit conserver sa cohérence et l'intégrité de toutes les propriétés correspondant aux applications pour lequel il a été sélectionné et conçu. Une température de dépôt inférieure à 500 °C est aussi très intéressante pour traiter une grande variété d'autres substrats et viser ainsi d'autres applications.

Deuxièmement, la phase gazeuse réactive est générée par un système d'injection d'une solution liquide, conférant au procédé un débit gazeux en précurseur stable et plus important qu'avec d'autres systèmes de vaporisation. On peut citer par exemple le bullage d'un gaz dans un précurseur liquide ou la sublimation d'un précurseur solide, qui peuvent présenter des faiblesses dans la reproductibilité de l'entraînement de la phase gazeuse réactive.

Le choix du système chimique s'est fait sur les revêtements à base de chrome, élément réputé pour ses bonnes propriétés de résistance à l'oxydation. De plus, le CIRIMAT a une grande expérience sur ce système depuis plus de 25 ans, mais avec des procédés de dépôt quelque peu différents. Enfin le CEA a parallèlement mené quelques études prometteuses au sujet des revêtements à base de chrome pour applications nucléaires.

Le travail effectué pendant cette thèse concerne le développement du procédé DLI-MOCVD et son optimisation à l'aide de la simulation numérique dans le but de déposer des revêtements à base de chrome en paroi interne de tube de gaine. Certaines propriétés pertinentes vis-à-vis de l'application nucléaire visée seront étudiées. Elles ouvriront le champ à d'autres applications, comme l'aéronautique. S'agissant de procédés de dépôts et de matériaux en revêtement originaux, cette diversification des applications renforce indéniablement leur intérêt et confirme le caractère amont de ces travaux de thèses.

Le plan de thèse

Le premier chapitre est dédié à un état de l'art concernant les revêtements à base de chrome et les procédés de dépôt associés. L'intérêt se portera progressivement sur la famille des procédés CVD utilisée dans ce travail, pour manifester son originalité mais aussi sa pertinence. Enfin, une ouverture sera faite sur le mécanisme réactionnel de croissance du film.

Le deuxième chapitre présente toute la partie expérimentale, c'est-à-dire la description complète du procédé DLI-MOCVD, du réacteur développé et de ses conditions expérimentales. Les techniques de caractérisations structurales et physico-chimiques, les essais mécaniques et les tests d'oxydations seront ensuite détaillés.

Le troisième chapitre est consacré à la description des campagnes d'essai de dépôt et aux caractéristiques des revêtements à base de chrome déposés par DLI-MOCVD : chrome métallique, carbures de chrome et carbures de chrome dopés au silicium.

Le quatrième chapitre concerne la modélisation du procédé de dépôt, faite en coopération avec le SIMaP de Grenoble grâce au logiciel CFD-ACE. L'estimation des propriétés thermodynamiques requises par le logiciel et le choix des modes de résolution de CFD-ACE sont préalablement effectués (présentés respectivement en annexes C et D). Un modèle numérique du réacteur CVD est proposé,

Introduction

incluant un mécanisme complet de croissance du revêtement (mécanisme chimique avec la cinétique réactionnelle associée), avec son optimisation.

Le cinquième chapitre traite des différents tests de résistance à l'oxydation des revêtements à base de chrome, déposés par DLI-MOCVD. Le comportement des revêtements pendant ces tests est analysé, tout comme l'état du revêtement après les tests.

Le sixième et dernier chapitre s'intéresse aux propriétés mécaniques des revêtements à base de chrome : adhérence, dureté et résistance à l'usure. Une comparaison est faite suivant la nature précise du revêtement et de ses conditions d'élaboration.

Enfin, un rappel des résultats marquants et originaux puis une ouverture vers les perspectives dégagées dans ce travail sont avancés.

Sommaire

Introduction.....	13
Sommaire	20
Chapitre I : Revue bibliographique	23
A. Les revêtements à base de chrome et leurs procédés de dépôt.....	25
B. MOCVD et DLI-MOCVD à partir du BBC.....	37
C. Modélisation et mécanisme	44
D. Conclusions	45
Chapitre II : Expérimental.....	47
A. Bâti DLI-MOCVD.....	49
B. Techniques expérimentales.....	52
C. Conclusions	66
Chapitre III : Dépôts à base de Cr par DLI-MOCVD	69
A. Les campagnes d’essais	71
B. Carbures de chrome amorphes non recyclés	72
C. Carbures de chrome amorphes recyclés.....	92
D. Chrome métallique cristallisé Cr(S)	101
E. Carbures de chrome dopés au silicium.....	111
F. Conclusions	117
Chapitre IV : Modélisation	121
A. Pourquoi la modélisation ?	123
B. Modélisation des réacteurs	124
C. Mécanisme chimique	130
D. Optimisation et validation	142
E. Conclusions	154

Chapitre V : Oxydation	157
A. Récapitulatif des essais	159
B. Test #1 : Vieillissement sous air à 800 °C	161
C. Test # 2 : Oxydation suivie en ATG	162
D. Test # 3 : Oxydation à 1100 °C suivie d'une trempe à l'eau	177
E. Conclusions	191
Chapitre VI : Propriétés mécaniques	195
A. Dureté (nanoindentation)	197
B. Dureté (microindentation, Vickers)	203
C. Contraintes résiduelles (Stoney)	205
D. Adhérence (scratch-test)	210
E. Adhérence (flexion trois points)	214
F. Usure (tribologie)	217
G. Conclusions	226
Conclusions et perspectives	229
Annexes	237
A. Spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS)	237
B. Scratch-test (adhérence)	239
C. Modélisation macroscopique des phénomènes de transport réactif	241
D. Calcul des données manquantes pour la simulation	253
Données	271
Symboles	275
Références	283

Chapitre I : Revue bibliographique

Sommaire

A. Les revêtements à base de chrome et leurs procédés de dépôt	25
1. Les revêtements	25
2. Les revêtements à base de chrome et de carbures de chrome	26
3. Les procédés d'élaboration des revêtements à base de chrome et de carbures de chrome	27
3.1. Procédés de dépôt en bain	27
3.2. Procédés de dépôt par voie sèche PVD	28
3.3. Procédés de dépôt par voie sèche CVD	28
4. Le procédé DLI-MOCVD et les précurseurs disponibles	29
4.1. Les caractéristiques de la DLI-MOCVD	29
4.1. Le choix des précurseurs	31
4.2. Le bis(benzène)chrome ou BBC	32
4.3. Le bis(éthylbenzène)chrome ou BEBC	33
4.4. Le choix du solvant	34
5. Le recyclage dans les procédés CVD	34
B. MOCVD et DLI-MOCVD à partir du BBC	37
1. MOCVD à partir de BBC	37
1.1. MOCVD à partir de BBC sans additif	37
1.2. MOCVD à partir de BBC avec additif : Hydrogène	38
1.3. MOCVD à partir de BBC avec additif : Hexachlorobenzène	39
2. DLI-MOCVD à partir de BBC	40
2.1. DLI-MOCVD à partir de BBC sans additif	40
2.2. DLI-MOCVD à partir de BBC avec additif : Hexachlorobenzène	41
2.3. DLI-MOCVD à partir de BBC avec additif : Thiophénol	41
3. Influence des paramètres expérimentaux	42
3.1. Température	42
3.2. Pression	42
3.3. Nature du précurseur	43
3.4. Nature du gaz porteur	43
C. Modélisation et mécanisme	44
D. Conclusions	45

A. Les revêtements à base de chrome et leurs procédés de dépôt

1. Les revêtements

L'ajout d'un revêtement sur une pièce permet de la fonctionnaliser, c'est-à-dire de lui apporter une fonction supplémentaire qui lui ferait défaut ou bien d'en renforcer significativement une. Ce concept est particulièrement intéressant quand il est nécessaire de coupler deux matériaux avec des propriétés antagonistes, par exemple un revêtement céramique sur un substrat métallique. Le substrat permet souvent de remplir quasiment la totalité du cahier des charges pour une application. En général il lui manque une ou deux propriétés qui peuvent être amenées par un revêtement. Par contre, il ne serait pas pertinent de faire la pièce entièrement dans le matériau constituant le revêtement, celui-ci ne correspondant qu'à une petite partie du cahier des charges. Voici quelques fonctions apportées par certains revêtements avec des exemples de matériaux les composant :

- Conductivité électrique : cuivre, argent, or ;
- Isolation électrique : alumine, silice ;
- Conductivité thermique : cuivre, aluminium ;
- Barrière thermique : alumine, zircone stabilisée par yttrium ;
- Résistance à l'usure : carbures de silicium, nitrures de titane ;
- Résistance à l'oxydation : chrome, alumine ;
- Faible réflectivité optique : oxydes de cobalt.

Un revêtement se présente souvent sous la forme d'une monocouche, d'une multicouche ou peut alors bénéficier d'une architecture plus complexe suivant le rôle qu'il joue. Chaque couche peut à son tour être massive ou composite afin d'exploiter le meilleur des éléments constituant le revêtement, voire les dépasser avec des nanocomposites (super-réseaux par exemple). Dans le cas d'un composite, cette couche peut être constituée d'une matrice, de renforts (fibres, particules) et de charges, ou alors être à gradients de propriétés par exemple.

L'architecture et par extension la microstructure du revêtement sont aussi importantes que le ou les matériaux le constituant. Par exemple, un matériau possédant intrinsèquement une très bonne résistance à l'oxydation haute température mais qui serait déposé sous la forme d'un revêtement poreux et non couvrant perd tout son intérêt. Le milieu oxydant peut en effet s'infiltrer au sein du revêtement et venir endommager le substrat, c'est-à-dire la pièce à protéger. C'est donc un ensemble matériau, microstructure, structure (cristallographique) et architecture qui est à optimiser pour bénéficier d'un revêtement efficace. Plusieurs exemples d'architectures de revêtement sont présentés en Figure I-1. Chacune d'elle vise à répondre à une multifonctionnalité de plus en plus recherchée.

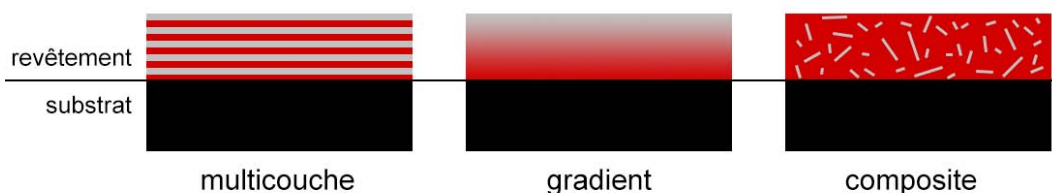


Figure I-1 : Exemples de structures de revêtement

Il faut noter que ces trois structures sont toutes qualifiées de composites, dès lors qu'elles emploient au moins deux « éléments » de nature différente. Il faudrait préciser que la structure présentée comme « composite » en Figure I-1 est en fait une matrice à renforts fibreux ou particuliers. Il n'y a pas de discrimination d'échelle, le caractère composite peut tout aussi bien se faire à tous les niveaux (nanométrique, micrométrique...).

2. Les revêtements à base de chrome et de carbures de chrome

Les revêtements monocouches métallurgiques et plus précisément à base de chrome (chrome métallique, carbures et nitrures de chrome) sont largement utilisés dans des applications mettant en jeu des conditions environnementales sévères : usure mécanique, échauffement, milieux fortement corrosifs, oxydants, ou encore de l'irradiation nucléaire. Les revêtements servent à apporter les propriétés requises pour résister dans ces milieux extrêmes, les substrats généralement choisis n'étant pas assez performants pour supporter d'eux-mêmes de telles conditions.

Le chrome métallique, de par son aspect brillant est très prisé pour des applications décoratives dans l'automobile notamment [8]. On associe souvent le chrome décoratif à ce secteur (pare-chocs, poignées de portes, baguettes, pot d'échappement...) en ne pensant qu'à ses propriétés esthétiques, mais il ne faut pas oublier, qu'en plus de son aspect brillant bleuté, il permet d'augmenter de façon économique la durée de vie des pièces qu'il recouvre grâce à ses bonnes résistances à la corrosion et à l'usure [9-11]. En effet, la pièce obtenue après chromage est définitive et ne requiert aucun post-traitement. De plus, sur une voiture, du chrome peut aussi recouvrir des parties plus sollicitées comme les amortisseurs, soupapes et pistons [8]. Le secteur de la navigation maritime est aussi amateur des revêtements en chrome, pour les mêmes raisons, une bonne résistance à la corrosion de la pièce qu'il protège et un aspect brillant. Ce sont des pièces situées à l'extérieur ou à l'intérieur du bateau, plus ou moins sollicitées (pièces d'accastillage, d'amarrage, pièces purement décoratives ...).

Les carbures de chrome servent pour des applications tribologiques comme la protection des outils de coupe et peuvent servir à revêtir les moules en plasturgie [12, 13]. Les carbures possèdent une très bonne dureté et tenue à l'usure grâce à l'incorporation du carbone dans la matrice métallique. De plus, ces deux propriétés sont conservées même lors de l'échauffement que subissent les outils lors de ces applications. Les phases stables de carbures de chrome sont Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 et Cr_3C_2 . Ces carbures se retrouvent souvent sous la forme de particules dans une matrice ou en massif.

Des revêtements à base de chrome, constitués de multicouches de nitrures de chrome CrN et de carbonitrures de chrome CrC_xN_y sont aussi prisés pour leur dureté, bonne résistance à un certain nombre d'agents chimiques et résistance à de hautes températures. Cela en fait de bons candidats pour des machines et des outils de mise en forme.

3. Les procédés d'élaboration des revêtements à base de chrome et de carbures de chrome

Les procédés de dépôt de revêtement sont habituellement distingués en deux catégories. La première est la voie humide, dénommée ainsi à cause de l'utilisation de bains liquides. La deuxième catégorie est la voie sèche, par opposition à la voie humide, qui contient notamment les procédés PVD (pour Physical Vapor Deposition) et CVD (pour Chemical Vapor Deposition).

3.1. Procédés de dépôt en bain

Le procédé le plus emblématique de cette catégorie par voie humide est le chromage par électroplaquage en bain (ou galvanoplastie) qui consiste à revêtir une pièce d'une fine couche de chrome métallique par une méthode électrochimique. Le chrome ainsi déposé, appelé électrolytique, se classe parmi les métaux les plus employés avec cette technique. Le revêtement obtenu peut être qualifié de chrome décoratif (épaisseur en général inférieure à $0,8\text{ }\mu\text{m}$) ou de chrome dur (épaisseur supérieure à $0,8\text{ }\mu\text{m}$) [14]. Les gammes de température utilisées pour la galvanoplastie s'échelonnent de 30 à 70 °C environ, ce qui convient à un grand nombre de substrats (aciers, zinc, cuivre, polymères...). L'inconvénient principal de cette méthode d'élaboration est l'emploi de bains contenant un grand nombre de produits nocifs et plus particulièrement du chrome hexavalent Cr(VI) [15-17] classé comme produit cancérigène pour l'homme. La réglementation européenne REACH de 2007 (Registration, Evaluation, Autorisation and Restriction of Chemicals) censée garantir une meilleure protection des personnels et de l'environnement vis-à-vis des produits chimiques a interdit l'usage du Cr(VI). Des procédés alternatifs à base de chrome trivalent (III) ont alors été développés pour contourner la réglementation et produire les mêmes revêtements [18-21]. Ce chrome étant aussi toxique pour l'homme, bien que dans de moindres conditions [22], il y a fort à parier qu'il sera bientôt lui aussi considéré comme illégal.

D'autres procédés en bain utilisent des sels fondus pour déposer des revêtements à base de chrome. Des carbures de chrome peuvent être obtenus à environ 900 °C avec un bain de sels fondus fluorés [23]. La température du bain exclut le dépôt sur des matériaux dont le point de fusion (ou la température du dernier traitement thermique) serait trop proche et dont les propriétés pourraient être altérées, comme un certain nombre d'alliages d'aluminium, de magnésium, et les polymères. Dans un bain de sels fondus traversé par un courant pulsé, du chrome est déposé uniformément sur $25\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur, à une vitesse proche de $10\text{ }\mu\text{m.h}^{-1}$ [24].

Ces procédés de surface par voie humide nécessitent des solutions nocives pour la santé et l'environnement mais restent plus simples à mettre en œuvre et sont plus économiques que les procédés par voie sèche.

3.2. Procédés de dépôt par voie sèche PVD

Cet ensemble de techniques sous vide poussé appartenant à la voie sèche est utilisé pour déposer des couches minces par condensation sur un substrat d'une ou plusieurs espèces en phase vapeur. Le secteur de la microélectronique emploie largement ces techniques pour déposer des contacts métalliques, des barrières de diffusion ou des interconnexions [25]. La phase vapeur réactive provient de l'évaporation ou de la pulvérisation d'une cible solide. Contrairement à la CVD, aucune réaction chimique sur la surface à recouvrir n'est impliquée, ce qui engendre sur des géométries complexes des problèmes d'homogénéité d'épaisseur de dépôt. On dira que le dépôt a une mauvaise conformité, due aux méthodes directionnelles d'exposition aux produits à déposer (on dit de ces procédés qu'ils sont directifs). Des améliorations sont possibles grâce à des solutions technologiques comme des systèmes de rotation du substrat à recouvrir ou de polarisation.

Un des avantages des méthodes par PVD est qu'elles évitent d'employer des produits chimiques nocifs pour la santé et l'environnement. Cependant la mise en œuvre de ces techniques peut se révéler lourde et coûteuse du fait de l'utilisation parfois de hautes températures et de très faibles pressions. Ils ne permettent pas non plus en général d'atteindre des vitesses de croissance très élevées.

Des dépôts de carbures de chrome (Cr_3C_2 et Cr_7C_3) d'épaisseurs de l'ordre du μm sont possibles par exemple par pulvérisation cathodique magnétron [26-28], pulvérisation RF [29], évaporation par arc cathodique [30-32]. Il s'agit en général de cibles de chrome pur, utilisées avec des atmosphères contenant du méthane pour la carburation. Des revêtements nanométriques multicouches CrN/CrC ont aussi été déposés, avec une période allant de 5 à 100 nm, par pulvérisation RF [29]. La PVD permet aussi de déposer des nitrures de chrome (souvent avec une cible de chrome pur et une atmosphère contenant du diazote pour la nitruration) [30, 33, 34].

Du chrome pur peut être obtenu par diverses techniques dont la pulvérisation cathodique magnétron, sur une épaisseur d'environ 10 μm avec une vitesse de quelques nm.s^{-1} [26, 33], mais aussi par décharge à cathode creuse [35] ou évaporation par arc cathodique [30].

Il existe une autre famille de procédés par voie sèche qu'est la projection thermique (ou HVOF pour High Velocity Oxy-Fuel), pour laquelle les espèces à base de chrome ne passent pas à l'état de vapeur mais restent à l'état liquide [36, 37]. Ces procédés sont directifs comme les procédés PVD mais sont généralement mis en œuvre à pression atmosphérique avec le substrat à température ambiante.

3.3. Procédés de dépôt par voie sèche CVD

La deuxième grande famille de procédés de dépôt de revêtement par voie sèche est la CVD. Son principe est de faire réagir un mélange gazeux sur une surface, afin d'y faire croître un revêtement. La phase gazeuse est rendue réactive par activation énergétique des précurseurs. Les revêtements élaborés par le biais de cette technique sont conformes et ce même sur des géométries complexes. Par rapport à la PVD, la phase gazeuse est en général capable d'infiltrer des objets dont le facteur de forme est très élevé (comme des tubes de petit diamètre) ou dont l'accès n'est pas aisé (des feutres de fibres de carbone par exemple).

Plusieurs méthodes de CVD existent, dont la LP-CVD (Low Pressure CVD) qui impose des pressions de travail faibles en opposition avec l'AP-CVD (Atmospheric Pressure CVD). D'autres procédés

utilisent même du vide poussé, la UHV-CVD (Ultra-High Vacuum) ou Chemical Beam Deposition. Un autre type de différenciation de ces procédés est la méthode d'activation de la réaction chimique utilisée dans le réacteur : activation thermique, par plasma, par irradiation de photons...

Toujours dans la famille des procédés CVD, la Pack-Cementation (Cémentation en Caisse) est utilisée depuis plus de 90 ans pour déposer industriellement des revêtements de protection contre l'usure et la corrosion [38]. Elle sert à former des revêtements en chrome et en carbures de chrome [39, 40]. L'inconvénient majeur de cette technique est la température imposée, d'environ 1000 °C, pour laquelle de nombreux matériaux de substrat sont inadaptés.

Si l'on veut baisser cette température de dépôt vers 500 °C (température critique dans le traitement des aciers), une voie d'accès est l'emploi d'organométalliques comme précurseurs chimiques (on parle alors de MOCVD, pour Metal-Organic CVD). En effet, ces composés ont des températures de décomposition (et de réactivité) beaucoup plus faibles que d'autres précurseurs et permettent un plus grand choix de matériaux substrats. Ces derniers ne doivent en effet pas voir leurs propriétés d'utilisation altérées par le procédé de dépôt.

Malgré tout, la MOCVD classique présente quelques inconvénients. Premièrement, les organométalliques ne sont pas très stables au cours du temps et peuvent se dégrader pendant la durée d'une expérience suivant leur mode de vaporisation, ne garantissant pas une composition correcte du revêtement déposé. Deuxièmement, les organométalliques employés sont généralement sous forme de poudre et se retrouvent tassés lors de leur chauffage, ce qui diminue leur entraînement par sublimation à partir d'un lit fixe et ne permet pas d'assurer une bonne reproductibilité des dépôts. Des solutions à ce problème existent néanmoins comme par exemple la mise en œuvre d'un lit fluidisé mais cela alourdit considérablement l'équipement.

L'évaporation « flash » contourne ce problème en vaporisant le précurseur en dehors des conditions de température et de pression données par sa loi de pression de vapeur saturante. Le précurseur peut être dissous dans un solvant et mis sous forme d'un aérosol. Cet aérosol peut être produit à partir d'un système pneumatique ou à ultrason [41] ou bien généré grâce à un système d'injection liquide pulsée (DLICVD pour Direct Liquid Injection CVD) [42]. C'est cette dernière variante du procédé qui sera utilisée pour toute la thèse, avec en plus l'utilisation d'un précurseur organométallique. Le procédé est donc de la DLI-MOCVD.

4. Le procédé DLI-MOCVD et les précurseurs disponibles

4.1. Les caractéristiques de la DLI-MOCVD

La problématique aujourd'hui vis-à-vis des revêtements métallurgiques protecteurs à base de chrome est le développement d'un procédé propre ne fonctionnant pas à trop haute température, qui permettrait de revêtir le plus grand nombre de matériaux possibles tout en restant économique. Les méthodes de dépôt en bain sont exclues à cause des produits nocifs employés. De plus, les normes relatives à la santé et à l'environnement ne vont pas dans le sens de leur développement. Les autres méthodes « propres », celles par voie sèche (PVD et CVD) nécessitent souvent une température trop haute et restent chères et complexes à mettre en œuvre. Bien qu'il soit possible d'utiliser des techniques PVD à des températures assez basses, le problème de l'homogénéité du revêtement en épaisseur est toujours présent. C'est pourquoi la MOCVD par injection liquide semble être intéressante, sans requérir de Cr(VI) ou de Cr(III)

et avec des températures de dépôt inférieures ou égales à 500 °C, tout en garantissant une très bonne conformité du revêtement.

La DLI-MOCVD se différencie de la MOCVD classique par son système de vaporisation du précurseur (les parties en aval de la chambre de vaporisation peuvent être tout à fait semblables). La particularité de cette technique est son système d'injection liquide, basé sur des injecteurs essence issus de l'industrie automobile, générant un nuage de microgouttelettes à partir de la solution liquide contenant le précurseur. Ce nuage, directement injecté dans une chambre de vaporisation, y subit une vaporisation « flash » et est entraîné par un gaz porteur jusqu'au réacteur pour former le dépôt.

Cette technique permet d'atteindre des débits en précurseur plus importants qu'avec la MOCVD classique (à paramètres expérimentaux équivalents) par sublimation [43, 44].

C'est la construction de l'injecteur qui lui permet de pulvériser une solution liquide de manière pulsée. Il s'agit schématiquement d'une électrovanne qui peut être commandée pour se retrouver ouverte ou fermée. Le rôle de vanne est joué par le nez de l'injecteur, dont l'extrémité est percée de plusieurs trous, qui va se retrouver obstruée ou non par une aiguille. Quand l'aiguille obstrue cette extrémité percée, le liquide ne peut pas passer et à l'inverse quand l'aiguille ne bouche plus les trous, le liquide peut passer (en considérant une différence de pression positive suffisante entre l'intérieur de l'injecteur et la zone où se fait l'injection). L'aiguille est actionnée par un bobinage en cuivre, couplé avec un ressort de rappel. Un schéma d'un injecteur en position ouverte puis fermée est donné en Figure I-2.

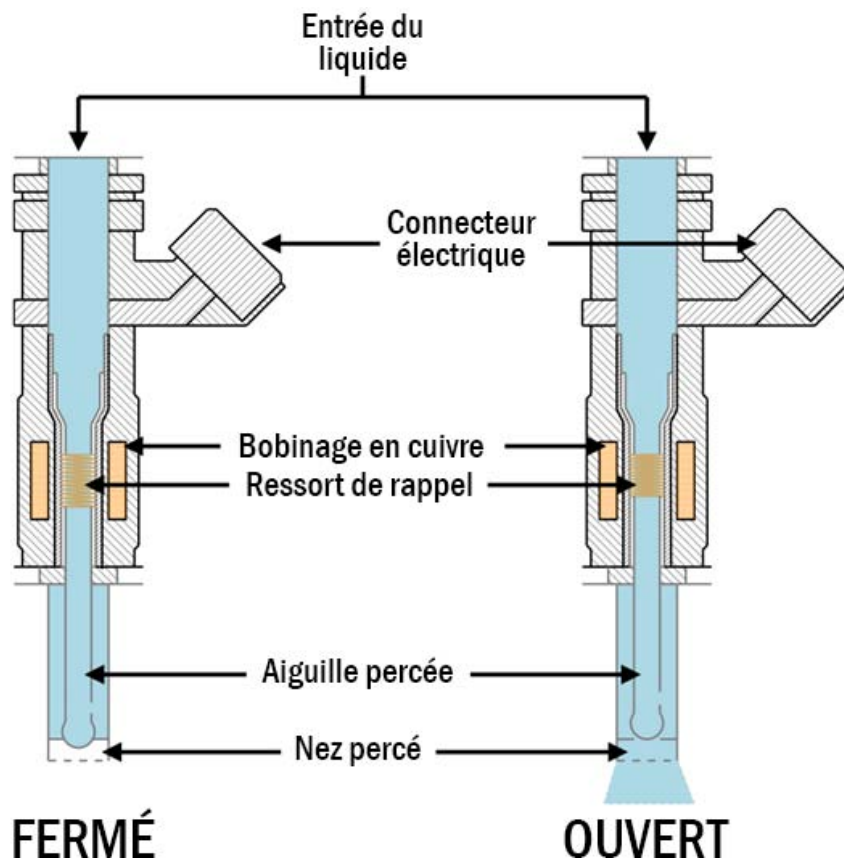


Figure I-2 : Représentation schématique d'un injecteur en coupe, en position fermée et ouverte

Chaque injecteur est pilotable numériquement pendant le dépôt. Deux paramètres sont réglables : le temps d'ouverture (t_o , de 1 à 9000 ms) et la fréquence d'injection (f , de 1 à 50 Hz). La fréquence d'injection f correspond au nombre de cycles « ouverture et fermeture » de l'aiguille, par seconde. Le temps d'ouverture t_o définit le temps pendant lequel l'aiguille va rester en position ouverte pendant ce cycle. Le logiciel de contrôle calcule automatiquement le temps de fermeture t_f en fonction des valeurs rentrées pour le temps d'ouverture et la fréquence. Le cycle de fonctionnement de l'injecteur est représenté en Figure I-3.

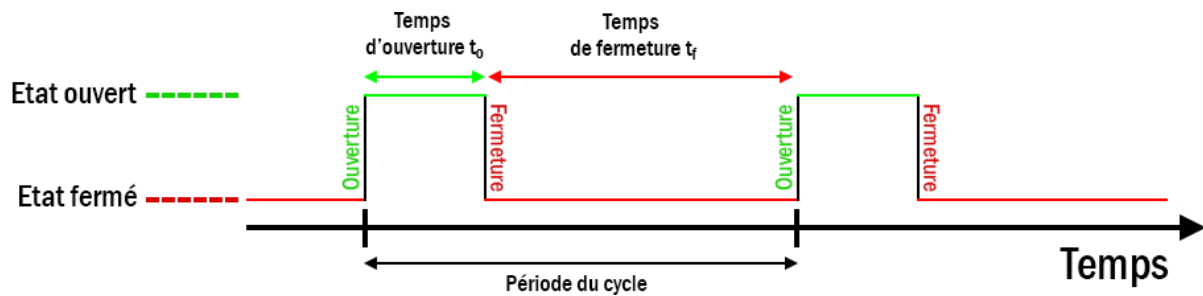


Figure I-3 : Cycle de fonctionnement d'un injecteur

Les injecteurs sont livrés avec une électronique de commande permettant d'imposer un débit liquide injecté, un asservissement étant réalisé en continu sur le temps et la fréquence d'ouverture. Cette méthode requiert l'ajout d'un débitmètre liquide sur le montage que nous n'avons pas. Nous nous contenterons de mesurer les débits injectés en repérant régulièrement le niveau du liquide sur le réservoir pressurisé alimentant l'injecteur et en faisant une mesure de volume a posteriori.

4.1. Le choix des précurseurs

Le procédé DLI-MOCVD impose un certain nombre de contraintes sur le précurseur utilisé. Comme l'indique son nom, il faut que le précurseur soit sous forme liquide, ou en solution pour pouvoir être injecté. Les précurseurs organométalliques utilisés étant souvent sous forme de poudre, cela implique le choix d'un solvant adapté, maximisant la concentration à saturation de précurseur. La solution ainsi préparée doit posséder une faible viscosité, être stable dans le temps et ne pas contenir d'espèces chlorées incompatibles avec les matériaux de l'injecteur. Les limitations actuelles concernent les quantités d'organométalliques dissoutes injectées (faibles produits de solubilité pour des solvants classiques), qui restreignent grandement les vitesses de croissance.

D'autres critères, qui sont ceux de la MOCVD classiques, s'appliquent. Ils concernent surtout le précurseur, devant posséder une bonne stabilité thermique dans le temps tout en ne se décomposant pas à trop haute température. Le solvant n'est pas non plus censé se décomposer, sa température de décomposition doit être supérieure à la température de dépôt. La température de vaporisation du mélange liquide contenant le précurseur ne doit bien entendu pas dépasser la température du dépôt. Ce mélange liquide doit aussi être suffisamment volatil et doit se décomposer proprement sur le substrat (pas de contamination souhaitée). Enfin, il est souhaité que le précurseur soit pur tout en restant économique et disponible rapidement en assez grandes quantités.

Plusieurs types de précurseurs à base de chrome ont déjà été testés dont la famille des bis(arène)chrome (bis(isopropylbenzène)chrome, bis(éthylbenzène)chrome et bis(benzène)chrome) et la famille des tétra(alkyl)chrome (tétra(tert-butyl)chrome et tétra(néopentyl)chrome) toutes les deux présentées en Figure I-4.

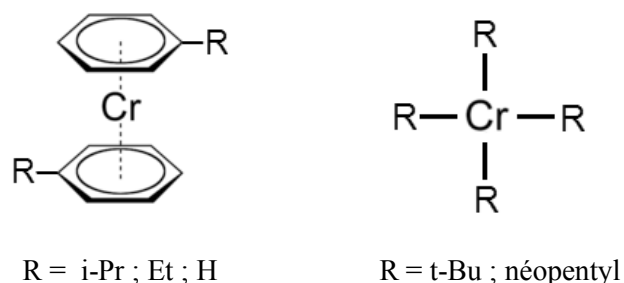


Figure I-4: Famille des bis(arène)chrome à gauche et des tétra(alkyl)chrome à droite

Il ressort des études effectuées sur ces précurseurs que seul le bis(benzène)chrome (ou BBC) permet de déposer du chrome métallique et des carbures de chrome relativement purs en MOCVD [43, 45, 46] et en DLI-MOCVD [43, 47] : pas d'incorporation d'oxygène comme avec $\text{Cr}(\text{CO})_6$ pour former de la chromine Cr_2O_3 notamment et pas d'incorporation de carbone pour faire croître du chrome métallique en utilisant un additif adéquat (C_6Cl_6 et $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$) [43, 47].

Le solvant usuel maximisant la solubilité de la poudre de bis(benzène)chrome est le toluène (parmi toutes les espèces suivantes testées : cyclohexylamine [47], mésitylène [47], tétrahydrofurane [47], cyclohexane, acétate d'éthyle, dioxane et heptane). De plus, la ressemblance entre les ligands et les molécules de solvant laisse penser que le toluène ne perturbera pas le mécanisme de décomposition du BBC, ou bien agira de la même façon que les ligands benzène. Toutefois, la concentration à saturation du BBC dans le toluène est relativement faible : $5,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

4.2. Le bis(benzène)chrome ou BBC

La molécule de bis(benzène)chrome est présentée en Figure I-5. C'est la molécule parent des bis(arène)chrome, une série de complexes saturés en coordination qui satisfait la règle des 18 électrons. Cette famille de composés du $\text{Cr}(0)$ (chrome au degré d'oxydation zéro) fait généralement intervenir une chimie exempte de $\text{Cr}(\text{VI})$, satisfaisant pleinement les exigences de la réglementation européenne REACH.

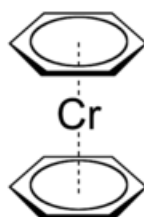


Figure I-5: Molécule de bis(benzène)chrome ou BBC ($\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$)

La molécule de bis(benzène)chrome est constituée d'un atome de chrome central au degré d'oxydation zéro, comme dans le métal, intercalé au milieu de deux ligands benzène (parfois notés Bz). C'est, avec le ferrocène $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ un des exemples classiques d'une molécule organométallique ayant une structure en sandwich. La molécule reste cohérente grâce au nuage électronique π de chaque ligand benzène qui interagit avec les orbitales $d(xy)$ et $d(x^2-y^2)$ de l'atome de chrome et forme une liaison. Cette interaction est celle qui prédomine dans la molécule, bien plus forte que celle entre les deux nuages π des ligands benzène, trop éloignés entre eux [48]. Notons que les orbitales σ et π décrivent la donation de $\text{Bz} \rightarrow \text{Cr}$ tandis que les orbitales δ décrivent la rétro-coordination $\text{Cr} \rightarrow \text{Bz}$, cette dernière interaction étant d'ailleurs dominante. Il s'en suit que la liaison Cr-Bz dans BBC est considérée covalente à 62 % (le reste étant électrostatique) [49].

4.3. Le bis(éthylbenzène)chrome ou BEBC

Un autre précurseur à base de chrome a été testé en injection liquide, qui a la particularité d'être liquide à température ambiante. Il est donc possible d'atteindre des forts débits injectés en précurseur, qui peuvent être 10 à 100 fois plus importants qu'avec le bis(benzène)chrome. Certes, le bis(éthylbenzène)chrome, ou BEBC se présente sous la forme d'un liquide, néanmoins il est visqueux, et il faut le diluer dans un solvant (toujours le toluène dans notre cas). Cependant, les fractions molaires en précurseur solubilisé peuvent être augmentées d'un facteur 10 voire 100.

Commercialement, le BEBC n'est fourni qu'en mélange de composés apparentés, de la famille des bis(arène)chrome. C'est donc un abus de langage de l'appeler BEBC. Un des seuls fournisseurs à le proposer en catalogue, Strem Chemicals (que nous avons choisi pour des raisons de disponibilités et de prix), indique qu'il s'agit de $((\text{C}_2\text{H}_5)_x\text{C}_6\text{H}_{6-x})_2\text{Cr}$ pour x variant entre 0 et 4. Les proportions de chaque molécule ne sont évidemment pas précisées par Strem. Il y a fort à parier que ce mélange contienne aussi des molécules non symétriques, c'est-à-dire avec des ligands de nature différente, par exemple du (éthylbenzène-diéthylbenzène)chrome ou du (benzène-éthylbenzène)chrome. La complexité de ce mélange résulte de la méthode de synthèse (dite de Fischer-Hafner) et est globalement en accord avec deux anciennes références (provenant du même groupe de travail) où une quantification était donnée [50, 51]. Les principales molécules concernées sont représentées en Figure I-6 avec le pourcentage molaire de chaque espèce dans le mélange. D'autres molécules sont présentes mais en bien plus petites quantités (environ 4 % mol. au total).

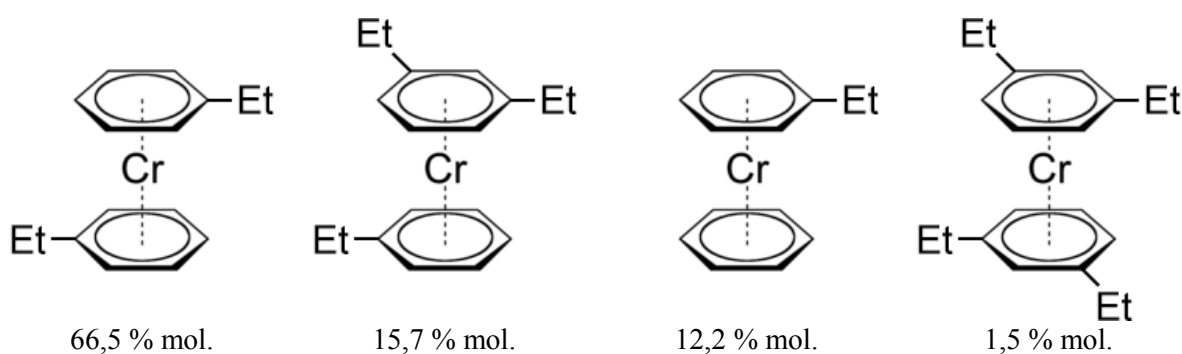


Figure I-6 : Principales molécules (et % mol.) présentes à la suite de la synthèse du bis(éthylbenzène)chrome d'après [50]

Tous les calculs relatifs au BEBC seront donc biaisés, que ce soit simplement pour la masse molaire, mais aussi pour la densité et les débits injectés. L'hypothèse sera faite que le mélange est uniquement constitué de BEBC pur. C'est d'ailleurs par cette même nature de mélange que le BEBC commercial est liquide à température ambiante, grâce à la présence de molécules plus lourdes et à l'encombrement stérique en résultant, contrairement au BBC qui est sous forme pulvérulente.

Il se trouve aussi que le BEBC est 3 à 7 fois moins cher (comparaison des prix au gramme) suivant les quantités commandées, en passant environ de plus de 100 €/g à 25 €/g. Ce n'est pas négligeable au vu de ces gammes de prix. Seul inconvénient, il est importé des Etats-Unis d'où il est synthétisé à la demande. Il y a donc de forts délais de livraison, incluant la préparation du produit. Aucune information n'a été trouvée dans la littérature concernant des dépôts en DLI-MOCVD avec un tel précurseur. Concernant la MOCVD, des équipes russes [52, 53] et allemandes (non publié) ont déjà fait part de dépôt avec des solutions de précurseur apparentées (type Barkhos ou Bapxoc en russe). La grande majorité des publications est disponible uniquement dans des journaux en langue russe et est non traduite dans des journaux internationaux en langue anglaise.

4.4. Le choix du solvant

La méthode dite de Fischer-Hafner est une voie novatrice pour la synthèse de complexes bis(η^6 -arène)M (avec M un métal de transition). Cependant, l'utilisation pour cette méthode de solvants comme des alkylbenzène, qui sont eux-mêmes réactifs dans les conditions de Friedel-Crafts, donne souvent des mélanges de plusieurs isomères d'alkyl- et de dialkyl-bis(η^6 -arène)M. Le BEBC commercial provient certainement de cette voie de synthèse, étant constitué d'un tel mélange de composés. En effet, en présence d'acides de Lewis, les groupements alkyles sont séparés de leur cycle aromatique, d'après la réactivité primaire < secondaire < tertiaire [54]. Le benzène, le toluène, le xylène et le mésitylène sont ainsi beaucoup moins réactifs dans cette chimie et leur utilisation rend possible l'obtention de bis(arène)M purs. De plus, la métathèse d'arènes a été observée en solution pour $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ et $\text{R-C}_6\text{H}_5$ ($\text{R} = \text{Et}$, $i\text{-Pr}$ et $t\text{-Bu}$) [54], mais pas avec $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_5$ (soit du toluène) [55]. La substitution des ligands du BEBC par du toluène est donc peu probable. En conclusion, la meilleure stabilité du toluène dans la chimie des composés bis(arène)M en fait un bon solvant pour la DLICVD.

5. Le recyclage dans les procédés CVD

Les procédés CVD sont des méthodes de synthèse dynamique (système ouvert) qui consomment des réactifs (halogénures, hydrures, hydrocarbures, organométalliques) et des gaz en quantité croissante avec le temps de déposition et la taille des réacteurs. De plus, une bonne qualité des revêtements en termes d'uniformité d'épaisseur, de microstructure (densité par exemple) et donc de propriétés requiert généralement des vitesses de dépôt modérées et en conséquence des rendements du procédé assez faible. Comme pour tout procédé industriel, le développement des procédés CVD, et tout particulièrement DLI-MOCVD, dépend de l'impact environnemental (rejet des effluents tels que gaz, solvant, métaux lourds) et de l'impact économique (coût énergétique, coût des précurseurs – notamment les organométalliques –, coût des substrats).

Pour minimiser l'impact économique, il convient d'agir sur le coût énergétique et possiblement celui des précurseurs, voire des gaz. La première voie généralement explorée est une optimisation du

rendement en jouant sur les paramètres du procédé pour réduire les temps de dépôt. Cependant, cette voie ne donne pas souvent satisfaction car les contraintes de qualité des revêtements sont si fortes et si sensibles aux conditions de dépôt que les fenêtres de variation des paramètres sont trop étroites.

La deuxième voie qui est moins explorée est de considérer le recyclage pour agir à la fois sur l'impact environnemental et économique. En couplant « recyclage » et « CVD » en bibliographie informatisée, ouverte et propriétaire, on trouve des procédés CVD où c'est le substrat qui est recyclé en raison de son coût, cas du graphène/Cu (le métal étant également le catalyseur) [56], voire même des outils de coupe usés dont le revêtement de diamant CVD est dégradé (après enlèvement du revêtement initial) [57]. Dans le cas du dépôt CVD de métaux précieux, abondamment utilisés en électronique (Pt, Ru ou encore Au), le coût des précurseurs organométalliques impacte beaucoup le coût global. Aussi, des équipementiers et des fournisseurs de précurseurs pour la CVD et ALD proposent leur service pour la récupération des métaux précieux dans les effluents collectés soit sous forme de métaux soit de précurseurs recyclés pour un usage ultérieur, après les traitements chimiques appropriés dans un circuit extérieur [58]. Ce sont des solutions technologiques très limitées qui visent essentiellement l'abaissement du coût global. Le recyclage appliqué aux procédés CVD est ainsi cité dans de rares ouvrages généraux sur la technique [59].

L'impact sur l'environnement et la santé prend une importance accrue notamment pour les procédés CVD consommateurs de grandes quantités de gaz et réactifs. C'est le cas de la production CVD industrielle de nanotubes de carbone (NTC). Par exemple, le mélange d'hydrocarbures relativement simple H_2/C_2H_4 produit pas moins de 45 sous-produits, dont des COV (Composés Organiques Volatils) et des HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) [60]. Le piégeage des effluents limite les rejets, et le recyclage après traitement plus ou moins complexe est pratiqué pour un usage ultérieur. Cette approche nécessite des collaborations étroites entre scientifiques des matériaux et chimistes de l'environnement.

Une autre industrie utilisant abondamment des hydrocarbures comme précurseurs est la production de diamant par plasma-arc-jet CVD (torche) principalement pour des outils de coupe. Un système de recyclage semi-fermé a été proposé pour recycler près de 90% du mélange initial H_2/CH_4 utilisé (l'appauvrissement en source carbonée du flux recyclé est compensé par un apport continu de CH_4) [61]. La qualité de ce diamant est bonne pour des applications de revêtement de protection de matériaux de structure mais l'accumulation d'impuretés résultant des sous-produits du recyclage le rend impropre pour des applications électroniques [62].

Une grosse production de masse par CVD est celle du Si polycristallin (applications photovoltaïques et microélectroniques principalement). Pour l'industrie solaire, le procédé utilise $SiCl_4$ et H_2 en large excès, couplé à un convertisseur transformant $SiCl_4$ en $HSiCl_3$ (croissance de Si plus rapide avec cette source). Dans ce cas, seulement 20% de $HSiCl_3$ est consommé et les sous-produits sont des chlorosilanes, HCl et H_2 . Les effluents sont collectés, séparés et stockés pour un autre usage, tandis que le $HSiCl_3$ non consommé est recyclé dans le procédé [63]. Avec ce procédé CVD aux chlorures, un système en boucle quasi fermée a été proposé en jouant sur l'équilibre décapage/dépôt de ce système chimique et en s'appuyant sur la simulation thermodynamique et cinétique [64]. D'autre part, le recyclage de H_2 en large excès via un système intégré a été breveté dans un procédé utilisant SiH_4/H_2 (système incluant notamment : échangeur thermique en sortie, filtre, compresseur, condenseur et purificateur) [65]. Ces systèmes sont commerciaux.

L'effet bénéfique du recyclage en boucle sur l'uniformité d'épaisseur des films LPCVD de Si polycristallin a été démontré en 1989 en utilisant le mélange réactif SiH_4/H_2 [66]. D'une manière

générale, l'uniformité d'épaisseur dans un réacteur tubulaire est d'autant meilleure qu'il fonctionne dans un régime où les gaz sont continuent et parfaitement agités (Continuous Stirred Tank Reactor, CSTR) alors qu'il opère généralement dans des conditions proches d'un écoulement piston (plug flow). Le recyclage en boucle permet de s'approcher du mode CSTR comme ce fut démontré par les travaux pionniers de K. F. Jensen et D. B. Graves [67].

Il ressort de cet état de l'art que le recyclage en boucle n'a été reporté que pour des molécules précurseurs relativement simples tels que des hydrures (SiH_4), des halogénures (SiCl_4) ou des hydrocarbures (CH_4), c'est-à-dire des systèmes chimiques pour lesquels les sous-produits sont aussi des sources réactives pour le dépôt et qu'elles n'affectent pratiquement pas le mécanisme de croissance et la cinétique. Le recyclage en boucle accroît ainsi la concentration en précurseurs moléculaires ce qui optimise le rendement du procédé et l'uniformité en épaisseur du revêtement.

Aucun rapport n'a été trouvé sur le recyclage en boucle avec des organométalliques, vraisemblablement à cause de leur plus grande réactivité et de la complexité de leur mécanisme de décomposition qui génère beaucoup de sous-produits très différents susceptibles d'affecter significativement la pureté, la microstructure et la cinétique de croissance des films.

B. MOCVD et DLI-MOCVD à partir du BBC

1. MOCVD à partir de BBC

Deux grands types de réacteurs sont à distinguer dans cette étude de la CVD à partir du bis(benzène)chrome ou BBC : les réacteurs à parois chaudes (ou « pseudo-isothermes ») et les réacteurs à parois froides. Dans un réacteur à parois chaudes, la phase gazeuse est chauffée avant d'arriver sur le substrat, ce qui fait entrer en jeu les réactions en phase homogène (en phase gaz uniquement). Le substrat étant aussi chauffé, les réactions hétérogènes (ou surfaciques) sont impliquées. D'un autre côté, les réacteurs à parois froides ne permettent pas de chauffer la phase gazeuse allant à l'encontre du substrat. Seul ce dernier est chauffé par le biais d'un suscepteur (chauffage par induction). Les réactions en phase homogène sont donc limitées et celles en phase hétérogène sont prépondérantes.

Au final, les réactions engagées sont :

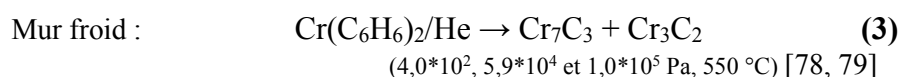
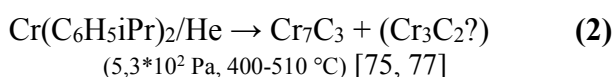
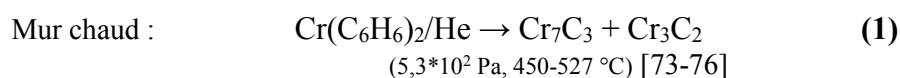
- Mur chaud : réactions en phase homogène et en phase hétérogène ;
- Mur froid : réactions en phase hétérogène.

Dans la suite de cette partie, tout l'historique du dépôt de chrome et des carbures de chrome du CIRIMAT à partir du BBC par MOCVD est rapidement balayé. En effet, à part le CIRIMAT, seules quelques références citées ci-après évoquent ces types de dépôts, sans préciser énormément de détails expérimentaux, ni les compositions précises des dépôts :

- Obtention de chrome métallique : [68, 69] ;
- Obtention de carbures de chrome : [52, 70-72].

1.1. MOCVD à partir de BBC sans additif

On s'intéresse dans un premier temps à la décomposition du BBC sans additif, c'est-à-dire que seul le BBC ou un homologue (un intermédiaire réactionnel par exemple) est amené à réagir en présence d'un gaz neutre porteur (ici l'hélium).



Les premières expériences de MOCVD à partir de BBC emploient des réacteurs à paroi chaude. Elles conduisent, pour des températures entre 400 et 500 °C, à de faibles pressions (environ 6,7*10² Pa) et sous atmosphère neutre (He) à un dépôt de carbures de chrome de type Cr₇C₃ avec des traces de Cr₃C₂ (réaction (1)) [73-76].

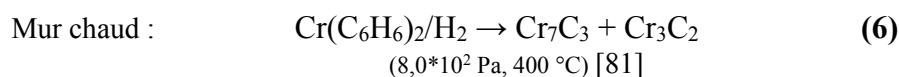
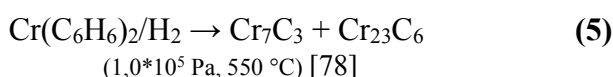
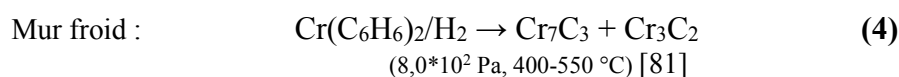
En utilisant un précurseur possédant des groupements alkyles fixés sur les cycles benzéniques, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{iPr})_2$, la phase Cr_7C_3 est aussi majoritairement obtenue (réaction (2)) [75]. La présence de ces fragments alkyles supplémentaires n'influe pas sur la nature du dépôt et sur les réactions, qu'elles soient en phase homogène ou hétérogène. La comparaison de la composition chimique des dépôts issus des réactions (1) à (3) [73-79] ne révèle pas de différence significative ce qui permet de conclure que **la source du carbone incorporé est le cycle aromatique.**

L'utilisation par la suite de réacteurs à paroi froide conduit à des résultats similaires : Cr_7C_3 et Cr_3C_2 se forment pour des conditions expérimentales semblables (réaction (3)) [79]. Le résultat en termes de composition des films est le même, que les réactions en phase homogène soient favorisées ou non (réacteur à paroi chaude ou réacteur à paroi froide). **On peut faire l'hypothèse que les réactions en phase homogène sont donc peu importantes par rapport aux réactions en phase hétérogène, ou alors qu'elles fournissent rapidement des intermédiaires qui sont des espèces nourricières pour la croissance du film, tout comme peuvent l'être directement les molécules de BBC.** En tout cas on assiste à une décomposition rapide du bis(benzène)chrome qui libère du benzène.

Les simulations à l'équilibre thermodynamique surévaluent en général les quantités de carbones incorporées aux dépôts [76, 79, 80]. Expérimentalement, des phases plus riches en chrome sont obtenues.

1.2. MOCVD à partir de BBC avec additif : Hydrogène

Le remplacement de l'hélium, utilisé comme gaz porteur neutre, par de l'hydrogène, un gaz réactif, conduit, dans le cas des dépôts de carbures de chrome, à une diminution du carbone incorporé dans certaines conditions, donc à des phases plus riches en chrome. Cet effet est plus visible à des pressions élevées (jusqu'à la pression atmosphérique) [78, 81], cependant, il ne change pas la nature de la phase majoritaire, qui reste Cr_7C_3 (réaction (5)).



A basse pression, les mêmes phases sont obtenues avec un réacteur à paroi froide ou à paroi chaude (réactions (4) et (6)) : **H_2 intervient donc peu sur les réactions homogènes ou alors elles ne sont pas dominantes.** En effet, en utilisant des faibles pressions, le temps de séjour dans le réacteur des espèces gazeuses est diminué, réduisant ainsi l'importance des réactions en phase homogène. A l'inverse, en augmentant la pression jusqu'à une valeur proche de la pression atmosphérique, les temps de séjour sont augmentés et les réactions en phase homogènes sont favorisées.

1.3. MOCVD à partir de BBC avec additif : Hexachlorobenzène

Ce sont Polikarpov et coll. qui rapportent en premier que la décomposition des composés bis(arène)chrome mis en présence d'hydrocarbures chlorés conduit à la croissance d'un film de chrome métallique [69]. C'est selon eux l'hexachlorobenzène ou des additifs soufrés qui permettraient de réduire le plus le taux de carbone incorporé aux dépôts. Ce sont des molécules nucléophiles (donneuses d'électrons) promptes à s'adsorber sur des sites accepteurs, tels que Cr, sur la surface du film en croissance.

La molécule d'hexachlorobenzène est présentée en Figure I-7.

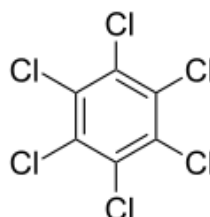
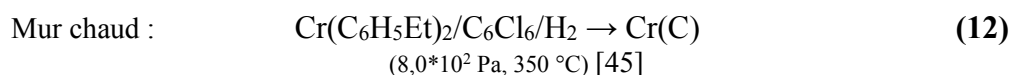
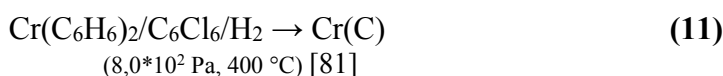
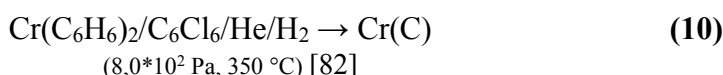
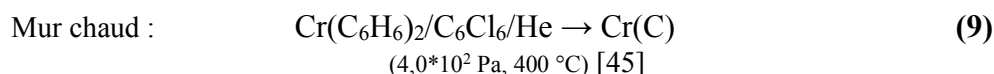
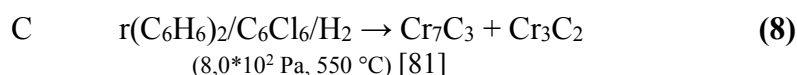
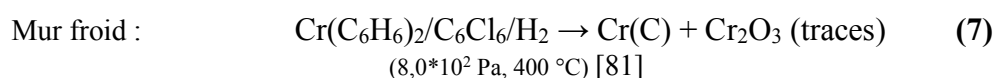


Figure I-7: Molécule d'hexachlorobenzène (C₆Cl₆)



Comme revendiqué par Polikarpov et coll., l'ajout d'hexachlorobenzène autorise le dépôt de chrome métallique, noté Cr(C) car il contient de faibles quantités de carbone. Il semble que son efficacité ne soit prouvée qu'à des températures inférieures ou égales à 400 °C, à pression réduite. **Le fait que l'hexachlorobenzène n'agisse sur les dépôts qu'à faible température signifie que cet additif agit sur les réactions en phase hétérogène**, ce qui est corroboré par les résultats similaires avec un réacteur à paroi froide ou paroi chaude, le tout avec des faibles pressions. L'hexachlorobenzène inhibe la formation de carbures au profit du chrome métallique en agissant directement sur les réactions de surface, qu'il y ait ou non des groupements alkyles sur les cycles benzéniques du précurseur

bis(arène)chrome (réaction (12)) [45]. **Il empêche la décomposition du benzène en surface par une compétition d'adsorption** [83].

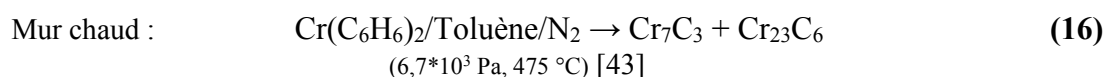
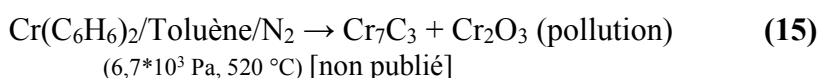
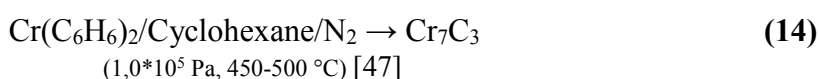
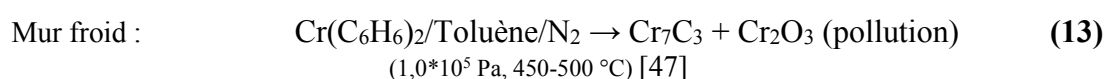
L'utilisation d'hydrogène comme gaz vecteur ou l'ajout d'hydrogène à l'hélium comme gaz vecteur n'a pas d'influence sur le procédé de dépôt opérant sous pression réduite. Du chrome métallique est obtenu dans ces deux cas (réactions (9) à (11)).

Aucune simulation thermodynamique ne prévoit de dépôt de chrome métallique en utilisant C_6Cl_6 comme additif (ou aucun autre additif soufré) [46, 47, 81, 84, 85].

2. DLI-MOCVD à partir de BBC

2.1. DLI-MOCVD à partir de BBC sans additif

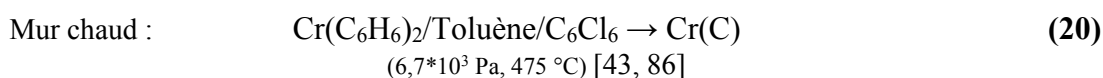
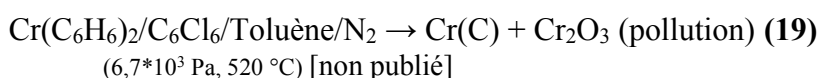
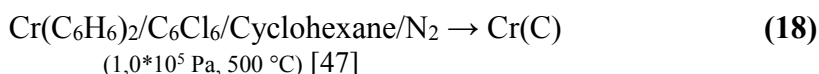
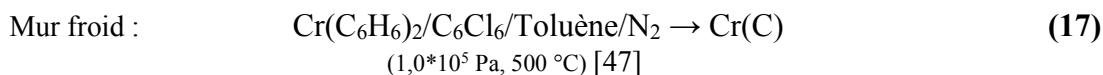
L'utilisation de la DLI-MOCVD à la place de la MOCVD présente quelques avantages, dont la possibilité d'obtenir des débits de précurseur injectés beaucoup plus élevés. Cependant, l'utilisation d'un solvant, requis pour solubiliser le précurseur (à l'état de poudre) et le vaporiser peut jouer sur le mécanisme de croissance du film, par exemple en gênant les collisions entre molécules ou la formation de l'intermédiaire réactionnel (effet cage). Les limitations liées à la bonne volatilité des précurseurs utilisés en MOCVD sont contournées, mais de nouvelles apparaissent telles que la limite de solubilité du précurseur dans la solution injectable. Le solvant est de plus utilisé en grande quantité par rapport au précurseur (la concentration à saturation du BBC dans le toluène est seulement de $5,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, ce qui donne environ 350 fois plus de toluène en termes de débit). Dans le but de limiter une éventuelle action, un solvant dont la structure est proche du précurseur est préféré. On espère ainsi qu'il agisse le moins possible, ou alors qu'il agisse de la même façon que le précurseur et ne perturbe donc pas trop le mécanisme.



Les phases déposées par DLI-MOCVD sans additif à partir du BBC sont principalement des carbures de type Cr_7C_3 . **Le toluène n'a pas d'effet (ou peu) sur le dépôt, qu'on se place dans un réacteur à paroi froide ou à paroi chaude** (réactions (13), (15) et (16)). Il a été montré et confirmé dans ce travail que dans un réacteur à paroi chaude (où la phase gazeuse est chauffée avant de réagir avec le substrat), **le toluène ne se décompose pas dans les conditions de croissance du film** [43]. Le cyclohexane n'a pas non plus de grande influence (réaction (14)) [47]. Enfin, en mur froid, la pression n'influe pas sur la nature de la phase déposée majoritairement (réactions (13) et (15)).

2.2. DLI-MOCVD à partir de BBC avec additif : Hexachlorobenzène

De la même manière que l'ajout d'une grande quantité de toluène dans la phase vapeur aurait pu influencer la nature des dépôts, l'action de l'hexachlorobenzène pourrait être réduite voire supprimée par le solvant. En effet la présence d'une trop grande dose d'hydrocarbures pourrait concurrencer l'effet de C_6Cl_6 . Le bilan suivant montre que ce n'est pas le cas.



Il se trouve que l'action surfacique de C_6Cl_6 est toujours efficace malgré l'ajout d'une grande quantité de toluène, dans un réacteur à paroi froide ou à paroi chaude (réactions (17), (19) et (20)). Il n'était pas évident d'obtenir ce résultat. Le cyclohexane n'a pas non plus une grande influence et n'inhibe pas l'action de l'hexachlorobenzène (réaction (18)). En mur froid, que l'on travaille à pression atmosphérique ou à basse pression, du chrome métallique est toujours déposé (réactions (17) et (19)).

Boisselier a identifié un rapport critique C_6Cl_6 /BBC qui empêche la croissance d'un film, et ce quel qu'il soit, dans une configuration de réacteur à paroi chaude. **L'hexachlorobenzène agit donc bel et bien sur le mécanisme en phase hétérogène même en présence de vapeur du solvant toluène.** L'identification de ce rapport critique a été possible grâce à l'épuisement en précurseur le long du réacteur, qui fait augmenter le rapport jusqu'à sa valeur critique (dépôt seulement pour C_6Cl_6 /BBC < 27 %).

2.3. DLI-MOCVD à partir de BBC avec additif : Thiophénol

La molécule de thiophénol est présentée en Figure I-8. Son action est la même que l'hexachlorobenzène, à savoir empêcher l'incorporation de carbones dans les films déposés et permettre la croissance de chrome métallique.

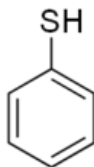
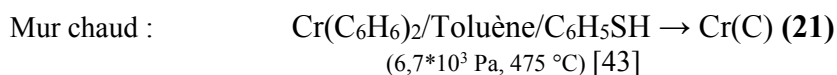


Figure I-8: Molécule de thiophénol (C_6H_5SH)



Aucun rapport critique $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}/\text{BBC}$ n'a été observé pour les paramètres étudiés ($6,7 \cdot 10^3$ Pa, 475 °C, rapport molaire initial dopant/BBC de 10 %) [43].

Il existe donc une compétition entre C_6Cl_6 et les espèces intermédiaires nourricières du film (c'est-à-dire source de chrome), en plus des espèces carbonées, qui est moins forte avec $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$.

3. Influence des paramètres expérimentaux

3.1. Température

Pour le dépôt de carbures de chrome dans un réacteur MOCVD à mur chaud, plusieurs effets de la température ont pu être identifiés. Premièrement, **l'incorporation de carbone dans le film semble être constante pour des variations de températures entre 350 et 550 °C**, le tout à basse pression [73, 75, 87]. Deuxièmement, **la vitesse de croissance des films augmente avec l'élévation de la température (le dépôt est thermiquement activé)**. Schuster avait identifié une énergie d'activation apparente d'environ 22 kcal.mol⁻¹ pour BBC entre 350 et 550 °C à $5,0 \cdot 10^2$ Pa [73].

Un autre effet, observé à la fois dans des réacteurs à mur chaud et à mur froid, à basse pression ($2,7 \cdot 10^3$ Pa), consiste en une cinétique de croissance en fonction de la température un peu particulière. La courbe représentant la vitesse de croissance en fonction de la température du dépôt (de 300 à 600 °C), possède deux domaines de croissance thermiquement activée, c'est-à-dire deux maxima séparés par une vallée [88, 89]. L'explication précise des variations d'une telle courbe expérimentale n'a pas été fournie, mais fait penser à une compétition entre les réactions en phase homogène et en phase hétérogène. Aux basses températures (300 à 500 °C), les réactions en phase hétérogène seraient majoritaires et ce serait celles en phase homogène qui prédomineraient à haute température (500 à 600 °C).

En MOCVD à basse pression ($8,0 \cdot 10^2$ Pa), l'action de l'hexachlorobenzène n'est possible qu'à des températures inférieures ou égales à 400 °C, ce qui entraîne un dépôt de chrome métallique plutôt que des carbures de chrome. Baisser la température, en présence d'hexachlorobenzène, revient à diminuer la quantité de carbone incorporé, que ce soit en réacteur à paroi chaude ou paroi froide [81].

3.2. Pression

De manière générale, les transports de matière sont facilités en diminuant la pression, ce qui pourrait augmenter la vitesse de croissance, dans le cas d'un régime limité par la diffusion. Cependant, baisser la pression revient aussi à diminuer les concentrations des espèces gazeuses (d'après la loi des gaz parfaits), ce qui donne une vitesse de croissance plus faible. En général, il n'y a pas de dépendance à la pression en régime diffusionnel (les effets se compensent).

Dans le cas contraire, les temps de séjour des espèces gazeuses dans le réacteur étant diminués par une baisse de pression, le rendement de décomposition du réacteur et la vitesse de croissance devraient eux aussi baisser. En régime cinétique, la dépendance à la pression est très souvent linéaire. La diversité des

configurations des réacteurs et des conditions CVD étudiées rend difficile la conclusion sur l'effet de la pression totale, mais **l'ensemble des données citées ci-dessus supporte un procédé cinétiquement contrôlé lorsqu'on opère à basse pression**. L'écart avec la simulation thermodynamique est un des arguments.

L'action de l'hexachlorobenzène dans un réacteur MOCVD à mur chaud serait amoindrie par une augmentation de la pression de travail [45]. Les temps de séjours des espèces gazeuses dans le réacteur sont plus longs, ce qui favorise les réactions en phase homogène qui pourraient concurrencer les réactions de surface.

Des simulations montrent qu'une augmentation de la pression, pour des dépôts de carbures de chrome, ferait diminuer la quantité de carbone incorporé au dépôt, pour des pressions allant de $1,0 \cdot 10^4$ à $1,0 \cdot 10^5$ Pa [47].

3.3. Nature du précurseur

Les prévisions thermodynamiques relatives à la décomposition d'un précurseur à base de chrome (excepté pour ceux contenant de l'oxygène), par exemple des tétra-alkyls de chrome CrR_4 (avec $\text{R} = \text{t-Bu}$ et néopentyl) [90, 91], conduisent majoritairement à des dépôts de carbures de chrome semblables à ceux obtenus avec le BBC mais à plus basse température. Finalement, le dépôt serait peu influencé par la nature du précurseur. En revanche, il conditionne la température de dépôt via sa température de décomposition et le chemin réactionnel. Tout ceci laisse penser que la décomposition du précurseur est susceptible de former un grand nombre d'espèces intermédiaires, mais que seul un nombre limité d'entre elles contribuerait au mécanisme de croissance du film.

L'enrichissement en bis(benzène)chrome de la phase gazeuse aurait pour effet d'accroître la vitesse de dépôt, indiquant que la croissance du dépôt est limitée par les transports de matière. Cette observation a été faite sur une plage de variations étroite en essais (réacteur DLI-MOCVD à mur froid [47, 85]) et en simulation (système BBC/ H_2 [47]).

Un accroissement supplémentaire de la vitesse de dépôt est malheureusement limité car les concentrations en précurseur utilisées en DLICVD correspondent à la saturation du BBC dans le toluène ($5,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) et elles ne peuvent donc pas être augmentées. Le seul moyen est de changer de précurseur avec le BEBC.

3.4. Nature du gaz porteur

Dans un procédé de dépôt par CVD, la nature du gaz porteur va influencer sur le type d'écoulement en jouant sur le nombre de Reynolds qui y est associé et les propriétés thermiques du gaz. Le gaz porteur étant choisi comme neutre (He , Ar , N_2 ...), il n'interviendra pas dans la chimie du procédé, ce que peut faire un gaz réactif par contre (H_2 , NH_3 ...). Dans nos conditions de basse température ($< 500^\circ\text{C}$), nous avons choisi N_2 qui est le moins onéreux.

C. Modélisation et mécanisme

Aucun mécanisme élémentaire précis n'a été avancé pour rendre compte de la croissance de carbures de chrome ou de chrome métallique par décomposition du précurseur BBC ou BEBC. L'influence éventuelle de la présence du toluène sur le mécanisme n'a pas non plus été expliquée. Une réflexion sur le mode de décomposition du précurseur et de la croissance du revêtement avait été engagée par Maury et al. [84], ce qui donne déjà des pistes pour les réactions à envisager. D'autres travaux de la littérature, principalement celle du CIRIMAT et du SIMaP fournissent des calculs d'équilibre thermodynamiques [46, 47, 76, 79, 81, 84, 85], avec uniquement les réactifs de départ ainsi que les produits d'arrivée mais sans précisions sur les étapes intermédiaires. Signalons également un article spécifique sur la décomposition de BBC sur une surface de Ni (100), dans des conditions cependant bien différentes de la CVD [92]. Les principales conclusions de cette revue bibliographique permettent de proposer un mécanisme qui sera développé au chapitre IV.

D. Conclusions

Les revêtements à base de chrome et de carbures de chrome sont largement employés pour des applications dans des milieux agressifs (température élevée, atmosphère corrosive et frottements importants par exemple). Les besoins de l'industrie de recouvrir des pièces toujours plus compliquées dans leur géométrie mais aussi la réglementation européenne sur les produits chimiques REACH positionnent les procédés CVD comme de sérieux concurrents pour les procédés PVD et en bain électrolytiques. En effet, il n'y a pas besoin d'utiliser d'espèce chromée à un degré d'oxydation différent de zéro dans les procédés par voie sèche, alors que des solutions à base de Cr(VI) ou de Cr(III) sont employées en voie humide, les procédés électrochimiques nécessitant des espèces chargées pour fonctionner. Par ailleurs, bien que très bien adaptés pour certaines pièces, la nature directive des procédés PVD reste parfois limitante pour des géométries particulières comme des corps creux, là où la CVD est efficace avec une infiltration de la phase gaz maîtrisée.

De plus, l'utilisation en CVD de précurseurs organométalliques permet d'abaisser grandement la température de travail d'environ 1000 °C pour des procédés « classiques » à moins de 500 °C, voire à l'ambiante. Un grand choix pour les matériaux servant de substrats est donc possible. Le développement de systèmes fiables et performants d'entraînement des précurseurs est aussi responsable des fortes vitesses de croissances qu'il est possible d'atteindre, comme avec l'injection directe liquide. Enfin, le choix du précurseur et du solvant est primordial car il garantit en partie la bonne qualité des revêtements déposés, a une influence sur le coût du procédé mais peut parfois permettre de faire du recyclage. Les procédés CVD industriels ayant généralement un rendement de conversion assez faible, ils obligent à envoyer de très grandes quantités de produits chimiques, ce qui n'est plus un problème si ceux-ci peuvent être recyclés, faisant aussi augmenter le rendement du réacteur à des valeurs proches de 100 %. Pourtant, aucun élément de la littérature ne fait part à ce jour du recyclage en boucle de précurseurs organométalliques dans les procédés CVD.

L'historique des dépôts par MOCVD et DLI-MOCVD des revêtements à base de chrome et carbures de chrome, déposés avec le bis(benzène)chrome a été balayé. Suivant la nature de la phase gazeuse réactive envoyée dans le réacteur, il est possible de faire croître des carbures de chrome amorphes ou cristallisés, du chrome métallique cristallisé et des oxydes de chrome. Des informations existent sur l'utilisation de plusieurs composés de la famille des bis(arène)chrome comme précurseur, mais très peu à propos du bis(éthylbenzène)chrome.

Concernant la modélisation numérique du mécanisme de dépôt utilisé ici, seuls des calculs à l'équilibre thermodynamique ont été reportés dans des travaux antérieurs, aucun ne prenant en compte de facteur lié à la cinétique. Or il se trouve que tous les dépôts expérimentaux mènent à des états hors équilibre thermodynamique. C'est donc la cinétique qui explique ces différences et elle doit être prise en compte.

Chapitre II : Expérimental

Sommaire

A. Bâti DLI-MOCVD	49
B. Techniques expérimentales.....	52
1. Caractérisations structurales et physico-chimiques	52
1.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et Analyse Dispersive en énergie (EDS)	52
1.2. Microsonde de Castaing (EPMA)	52
1.3. Microscopie Electronique en Transmission (MET)	53
1.4. Diffractions des Rayons X (DRX) à température ambiante et à Haute Température (DRXHT) ..	54
1.5. Spectrométrie photoélectronique X (XPS)	54
1.6. Spectrométrie de Décharge Luminescente (SDL)	55
1.7. Spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS)	55
1.8. Spectrophotométrie UV-visible en transmission	56
1.9. Spectrométrie Raman.....	56
1.10. Microscopie à Force Atomique.....	56
1.11. Microscopie Optique (MO).....	57
1.12. Profilométrie optique.....	57
2. Caractérisations mécaniques.....	59
2.1. Nanoindentation (dureté).....	59
2.2. Microindentation (dureté).....	60
2.3. Scratch-test (adhérence)	62
2.4. Test de flexion 3 points (adhérence)	62
2.5. Tribologie (usure)	63
3. Tests d'oxydation	64
3.1. Test #1 : Vieillissement sous air à 800 °C	64
3.2. Test #2 : Oxydation suivie en Analyse ThermoGravimétrique (ATG)	64
3.3. Test #3 : Oxydation à 1100 °C pendant 14 min suivie d'une trempe à l'eau (oxydation CEA)..	65
C. Conclusions	66

A. Bâti DLI-MOCVD

Le bâti de DLI-MOCVD servant à déposer les revêtements à base de chrome n'a subi que très peu de modifications au cours de ce travail. On compte bien sûr parmi celles-ci le remplacement des pièces usées et des composants défectueux, mais aussi l'ajout d'un système de piégeage des effluents ainsi que des changements temporaires de four ainsi que de tube réacteur (longueur et diamètres différents). Le montage se divise en trois grandes parties articulées suivant la Figure II-1 :

- Dispositif de génération de la phase vapeur ;
- Partie réacteur ;
- Système de piégeage et de pompage.

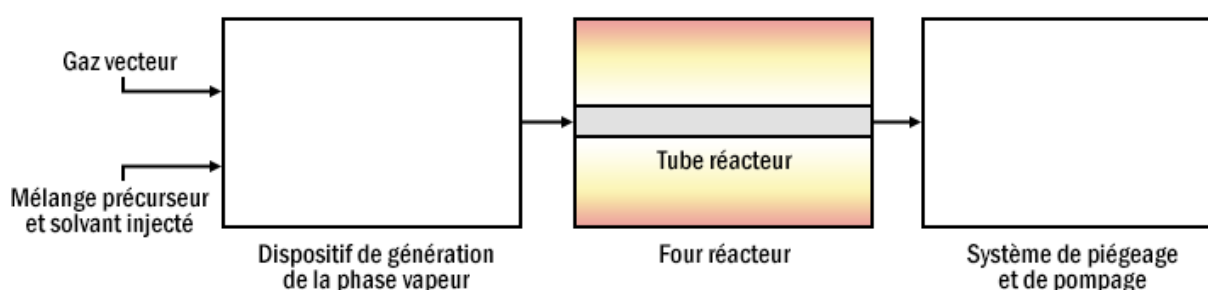


Figure II-1 : Schéma simplifié du bâti DLI-MOCVD utilisé

La phase gazeuse réactive est générée par le système d'injection liquide (ou DLI pour Direct Liquid Injection). Une solution liquide de précurseur contenue dans des réservoirs mis sous pression (précurseur dilué ou non dans un solvant) est injectée dans une chambre de vaporisation « flash ». Cette opération est réalisée par un injecteur automobile pilotable numériquement qui fractionne la solution liquide en un nuage de microgouttelettes. Deux paramètres d'injection sont réglables : le temps et la fréquence d'ouverture qui vont agir sur la « qualité » du spray. Correctement couplés, ils produisent un brouillard fin plus facilement évaporable. Ce spray est ensuite vaporisé puis poussé jusqu'à la partie réacteur par un gaz vecteur.

La phase gazeuse réactive arrive alors dans le tube réacteur où elle va être activée thermiquement par un four à mur chaud. De ce fait, la croissance du revêtement est possible sur toute surface suffisamment activée (suffisamment chaude dans notre cas). Les échantillons à revêtir sont placés sur un porte-échantillon constitué d'une languette en acier inoxydable légèrement biseautée du côté de l'entrée de la phase gaz. De la chambre d'évaporation au four et au tube réacteur, tous les composants sont disposés à l'horizontale sur un même axe.

Après avoir traversé la partie réacteur, la phase gazeuse peut être déviée vers un système de piégeage, soit pour subir un recyclage, soit pour protéger le groupe de pompage des espèces chimiques qu'elle contient. Une pompe sèche maintient durant toute la durée du dépôt une pression constante grâce à un asservissement entre une jauge de pression et une vanne papillon. Une ligne d'évacuation des gaz est présente en sortie de la pompe, précédée par un système de bullage servant à retenir tout le liquide qui pourrait s'être condensé.

Même si son fonctionnement global est relativement simple, le bâti de DLI-MOCVD est plus compliqué que sur le schéma de la Figure II-1. La Figure II-2 présente le schéma complet du montage. Plusieurs précisions peuvent alors être faites. Une pompe turbomoléculaire est installée, pour faire des mises sous vide plus poussé entre deux expériences de dépôt et désorber le plus possible les composés pouvant polluer le dépôt suivant. Le gaz vecteur est préchauffé à 180 °C avant d'arriver dans la chambre d'évaporation chauffée à 200 °C pour aider la vaporisation du spray liquide. La ligne entre la chambre d'évaporation et le tube réacteur, puis celle entre le tube réacteur et le piège sont thermostatées autour de 150 °C pour éviter la condensation de la phase gazeuse. Enfin, une ligne allant directement de la chambre d'évaporation au système de pompage est installée pour la phase d'injection de solvant pur servant à nettoyer la chambre d'évaporation à la fin de chaque expérience.

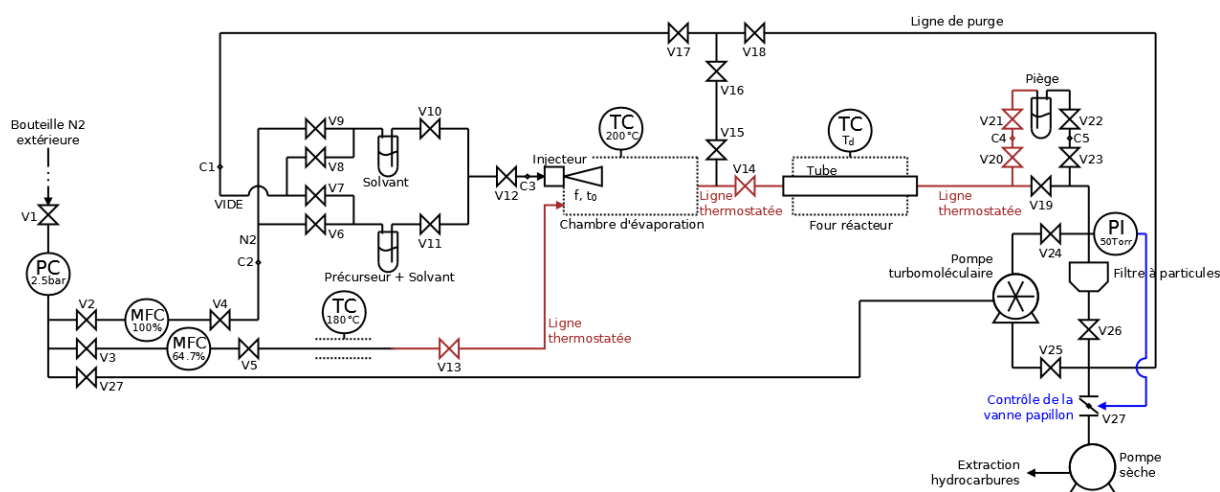


Figure II-2 : Schéma complet du bâti DLI-MOCVD utilisé

Une photographie du montage est disponible en Figure II-3, montrant les trois grandes parties le composant.

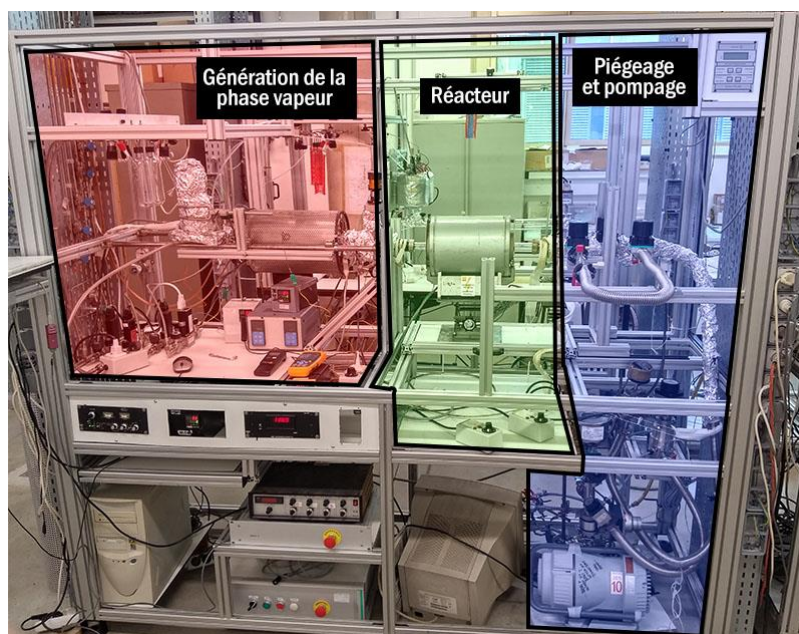


Figure II-3 : Photographie du montage de DLI-MOCVD utilisé

Les solutions injectées sont toujours les mêmes : il peut s'agir soit de bis(benzène)chrome (ou BBC) dissous dans du toluène, soit du bis(éthylbenzène)chrome (ou BEBC) dilué dans du toluène. Dans ces deux cas, le précurseur organométallique est introduit dans son ampoule scellée par le fournisseur sous boîte à gant. Cette dernière travaillant sous atmosphère d'argon, le précurseur ne s'oxyde pas prématurément, ce qui ferait grimper considérablement le taux d'oxygène incorporé dans les revêtements. Le précurseur est alors pesé puis versé dans un réservoir de type Schlenk. L'ajout de solvant se fait ensuite à l'aide d'une rampe à vide, pour toujours essayer de travailler sous atmosphère inerte (un flux d'argon balaye sans cesse le réservoir lors de cette manipulation). Enfin, le réservoir contenant le précurseur dilué ou dissous dans le solvant est connecté au panneau d'injection, qui contient aussi un deuxième réservoir rempli uniquement de solvant et qui servira au nettoyage des conduites du bâti après la procédure de dépôt. Le panneau d'injection est utilisé pour amener le mélange liquide de précurseur et de solvant (ou juste le solvant pour le nettoyage) jusqu'à l'injecteur. Une pression constante de 2,5 bar de N_2 imposée en amont des réservoirs permet de pousser ce liquide jusqu'aux injecteurs et est essentielle pour garantir sa bonne injection (il faut une pression supérieure en amont de l'injecteur par rapport à l'aval, le débit de liquide injecté dépendant de cette différence de pression).

B. Techniques expérimentales

1. Caractérisations structurales et physico-chimiques

1.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et Analyse Dispersive en énergie (EDS)

Les observations générales sur les revêtements déposés ainsi que les substrats employés dans le cadre de cette thèse se sont faites par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) : couverture, conformité, densité, mesure des épaisseurs, microstructure, état du revêtement après les différents tests, comparaisons avec les substrats nus... Chaque échantillon subit aussi une analyse des éléments chimiques par EDS (pour Energy Dispersive X-ray Spectroscopy ou analyse dispersive en énergie en Français) afin de vérifier la présence des éléments majoritaires, d'un dopant ou d'un polluant. Toutes les observations MEB et les analyses élémentaires EDS ont été faites au CIRIMAT sur l'appareil LEO-435VP couplé à un analyseur EDS IMIX (dispersion en énergie faite par un semi-conducteur, ici une diode Si-Li, de marque PGT).

Suivant le mode d'acquisition des clichés, « électrons secondaires » ou « électrons rétrodiffusés », les paramètres d'observations sont différents. En électrons secondaires, la tension d'accélération est de 10 kV, le courant de sonde varie entre 25 et 50 pA et la distance de travail entre 12 et 15 mm suivant les zones et échantillons analysés. En général, le mode électrons secondaires est suffisant pour avoir un contraste suffisant entre le revêtement et le substrat pour caractériser la topographie. La majorité de ces derniers est en silicium monocristallin orienté suivant (100) avec une très fine couche de nitrure de silicium en surface. Parfois, il est nécessaire de passer en électrons rétrodiffusés, sur les échantillons oxydés avec pour substrat du zircaloy principalement. Ce mode produit un contraste plus sensible à la composition (au numéro atomique de chaque élément en fait). Les paramètres sont alors de 10 kV pour la tension d'accélération, de 500 pA pour le courant de sonde et toujours entre 12 et 15 mm pour la distance de travail.

En ce qui concerne les analyses EDS, la géométrie du MEB impose de fixer la distance de travail à 19 mm. Afin d'obtenir un rapport signal sur bruit suffisant sur les spectres EDS, un courant de sonde de 1,5 nA a été choisi. La tension d'accélération est toujours de 10 kV.

Les échantillons ne nécessitent pas que leur surface soit métallisée (pour augmenter la conductivité électrique surfacique, éviter les effets de charge et permettre de meilleures observations), ils sont suffisamment conducteurs.

1.2. Microsonde de Castaing (EPMA)

La microsonde (ou EPMA pour Electron Probe Micro-Analyzer) utilisée pour les mesures de composition élémentaire des revêtements est une microsonde électronique CAMECA SXFive, installée au Centre de MicroCaractérisation Raimond Castaing (UMS 3623 hébergée dans l'Espace Clément Ader à Toulouse). Cet appareil dispose de trois détecteurs de type analyse dispersive de longueur d'onde (ou WDS pour Wavelength Dispersive Spectroscopy) et d'une caméra optique pour l'imagerie.

Les analyses ont été faites majoritairement par M. Philippe de Parseval et Mme. Sophie Gouy. L'avantage de la microsonde, par rapport à de l'EDS quantitatif est le dosage beaucoup plus précis des éléments légers comme le carbone et l'oxygène, ce qui est absolument nécessaire dans le cas de revêtements à base de Cr et C (souvent légèrement pollués en O, environ 3% at.). La microsonde est une méthode de caractérisation cousine de l'EDS en ce sens qu'elle repose sur la même interaction rayonnement incident/matière. Au lieu de résoudre le signal sur toute sa gamme énergétique comme en EDS, le rayonnement électromagnétique à détecter est résolu suivant sa longueur d'onde (avec un cristal). Afin de gagner en résolution, la microsonde CAMECA SXFive est dotée de trois analyseurs WDS, chacun centré sur une certaine gamme de longueurs d'onde.

Cette technique d'analyse étant locale avec un volume sondé d'environ $1\text{ }\mu\text{m}^3$, la mesure de composition donnée est la moyenne de plusieurs pointés (au minimum cinq). Ces mesures sont de plus faites par rapport à des étalons : SiC pour le carbone et le silicium, du Cr massif pour le chrome, Fe_3O_4 pour l'oxygène et SrSO_4 pour le soufre. Il est précisé, que comme avec le MEB, il n'est pas indispensable de métalliser les échantillons au carbone pour leur conférer une meilleure conductivité électrique en surface. Les revêtements le sont déjà suffisamment pour ne pas perturber les mesures.

Les conditions de mesure sont toujours les mêmes avec en particulier la tension d'accélération qui est de 15 keV et le courant de sonde de 20 nA.

1.3. Microscopie Electronique en Transmission (MET)

Les observations sur l'état de la matière cristalline ou amorphe des revêtements ainsi que l'interface avec le substrat ont été faites sur un microscope électronique JEOL JEM 2100 muni d'un canon à émission de champ, opérant à 200 kV et situé dans le Centre de MicroCaractérisation Raimond Castaing (UMS 3623). Des analyses de composition sont possibles grâce à un détecteur EDS de BRUKER. Le travail de préparation des échantillons et toutes les observations ont été faits par Mme. Marie-Christine Lafont.

Pour être observables au MET, les échantillons doivent être suffisamment minces. La préparation de ces lames minces se fait en trois grandes étapes :

- Amincissement mécanique (polissage) pour réduire l'épaisseur de tout l'échantillon jusqu'à des épaisseurs de 80 à 100 μm ;
- Cuvetage (avec une cuvetteuse de marque South Bay Technologie) servant à creuser l'échantillon sur une petite cuvette pour atteindre une épaisseur de 40-50 μm ;
- Amincissement ionique au niveau de la cuvette par un PIPS (pour Precision Ion Polishing System, machine de chez Gatan) jusqu'au perçage de l'échantillon.

Le bord du trou créé par le PIPS est la zone qui sera observée au MET, car maintenant assez fine pour être transparente aux électrons.

1.4. Diffractions des Rayons X (DRX) à température ambiante et à Haute Température (DRXHT)

Le caractère cristallin ou amorphe des revêtements déposés est déterminé par la Diffraction des Rayons X (DRX). Dans le cas où les revêtements étaient cristallins, soit directement par croissance, soit pendant ou à la suite d'un traitement thermique, cela nous a permis d'identifier les phases cristallines présentes (carbures, oxydes...). Tous les substrats nus ont aussi été analysés par DRX.

Les diffractomètres utilisés pour les analyses de DRX sont un BRUKER D8-2 (à température ambiante) et un BRUKER D8 (pour les mesures à haute température). Ils se trouvent tous les deux au CIRIMAT et sont dotés d'une anticathode en cuivre, dont les longueurs d'onde des deux raies d'émission K-alpha 1 et K-alpha 2 sont respectivement 1,54060 Å et 1,54439 Å. Les mesures à haute température ont été menées par M. Cédric Charvillat du CIRIMAT.

Tous les revêtements et substrats ont été analysés en configuration symétrique 2θ , les revêtements étant assez épais pour obtenir un signal caractéristique du revêtement déposé. Suivant l'épaisseur du revêtement, les pics du substrat peuvent être présents. Il faut alors procéder à une comparaison avec les diffractogrammes des substrats nus.

Les tenues à la température des revêtements ont pu être étudiées dans le diffractomètre à haute température et ce jusqu'à 1100 °C. Pour limiter les phénomènes d'oxydation, la chambre haute température est constamment sous balayage d'argon, toutefois une pression partielle résiduelle d'oxygène est inévitable. La chambre n'est en effet pas parfaitement étanche.

L'identification des phases cristallines présentes et le traitement des diffractogrammes s'est fait grâce au logiciel EVA (distribué par BRUKER).

En outre, un diffractomètre D8-ADVANCE de BRUKER a aussi été utilisé pour étudier les phases amorphes et cristallines présentes dans les échantillons après les essais de tribologie haute température, à l'antenne de l'UTT de Nogent. Il dispose du même système de génération de rayons-X, avec une anticathode en cuivre. Les longueurs d'onde du rayonnement associé sont les mêmes.

1.5. Spectrométrie photoélectronique X (XPS)

La spectrométrie photoélectronique (ou XPS en anglais pour X-ray Photoelectron Spectroscopy) sert à déterminer la présence d'éléments à la surface d'un échantillon, mais permet surtout d'avoir accès à leur environnement chimique (degré d'oxydation, proximité avec un élément plus ou moins électronégatif). Pour ce faire, un rayonnement X monochromatique irradie et excite l'échantillon à analyser, qui va émettre des électrons. On parle de photoélectrons car ces électrons proviennent d'une excitation par des photons X. L'énergie cinétique de ces photoélectrons est ensuite mesurée.

Cette technique est qualifiée d'analyse d'extrême surface car seules quelques dizaines d'angströms sont sondées. Le libre parcours moyen des photoélectrons émis qui doivent être ensuite détectés est le phénomène qui réduit l'analyse, celui-ci étant très faible. Une solution expérimentale pour pallier à cette limite est de décaper l'échantillon in-situ grâce à un faisceau d'ions Ar^+ . Ceci est non seulement essentiel pour se débarrasser de la couche de contamination surfacique mais aussi pour permettre d'étudier effectivement l'échantillon. C'est aussi une méthode pour analyser « plus en profondeur » les

échantillons car on arrive facilement à décaper entre quelques nanomètres et quelques centaines de nanomètres ceux-ci. Il convient cependant de se méfier des effets secondaires du décapage ionique tels que la réimplantation et la réduction par les ions Ar^+ . Ces phénomènes peuvent être minimisés avec des conditions douces de pulvérisation.

Les analyses des environnements chimiques des éléments présents dans les revêtements déposés (sur substrat silicium uniquement) se sont faites sur un spectromètre K-Alpha de ThermoFischer Scientific au CIRIMAT, par M. Jérôme Esvan. Le rayonnement X incident est généré à l'aide d'une anticathode en aluminium. Il correspond à la raie K α de l'aluminium, avec une énergie des photons associés de 1486,6 eV.

1.6. Spectrométrie de Décharge Luminescente (SDL)

Cette technique permet d'obtenir la composition élémentaire d'un échantillon à la condition qu'il soit solide. Son principe est relativement simple. Il s'agit d'ioniser et arracher des atomes de l'échantillon à étudier avec une source à décharge luminescente (cette technique est donc destructive). Ces ions sont ensuite analysés via un spectromètre de masse (séparateur de masse couplé à un détecteur). On parle alors de Spectrométrie de masse à Décharge Luminescente (ou Glow Discharge Mass Spectrometry).

C'est une méthode de caractérisation qui permet d'analyser des zones de l'ordre du centimètre carré en surface. Couplée à un temps d'érosion croissant, des profils élémentaires en profondeur peuvent être mesurés. La résolution en profondeur est de l'ordre du nanomètre à l'extrême surface puis se dégrade plus ou moins rapidement dans le volume suivant les conditions d'analyse et plusieurs paramètres comme la rugosité de l'échantillon ou sa structure.

Les analyses ont été faites au CEA de Saclay sur un spectromètre GD-PROFILER 2 de chez Horiba Yvon Jobin grâce à M. Fernando Lomello.

1.7. Spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS)

La spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford (ou RBS en anglais, pour Rutherford Backscattering Spectrometry) a été nommée d'après Lord Ernest Rutherford, qui étudia la rétrodiffusion de particules alpha à leur passage dans de fins feuillards métalliques. Son travail a conduit au développement du modèle atomique de Rutherford, bien connu de tous : un noyau atomique de charge positive N^+e entouré par N électrons de charge négative e en orbite. Le principe de la RBS repose sur la rétrodiffusion de particules incidentes par un échantillon à analyser.

Les analyses ont été faites à l'Atelier Régional de Caractérisation par Analyse Nucléaire Élémentaire (ARCANE) au Centre d'Etudes Nucléaires de Bordeaux Gradignan (CENBG) par M. Hervé Guégan et M. Benoit Ridard. Le faisceau incident est généré par l'accélérateur électrostatique de la plateforme AIFIRA (Applications Interdisciplinaires de Faisceaux d'Ions en Région Aquitaine). Il est constitué d'ions He^+ , disposant d'une énergie de 2,8 MeV pour les échantillons assez fins (revêtement de moins d'un micron en épaisseur). Dans le cas de revêtements plus épais, le faisceau incident utilisé se compose de protons à 1,5 MeV. Les particules incidentes rétrodiffusées par les noyaux des atomes cibles (revêtement et substrat) sont détectées à un angle θ de 160 ° par rapport à la direction initiale. L'enregistrement et le report des énergies des particules rétrodiffusées (en abscisse, traitée par la chaîne

d'acquisition et proportionnelle au nombre de canaux) et leur intensité (en ordonnée, par comptage) fournira les spectres étudiés. Des explications sur la bonne lecture et interprétation des spectres obtenus est donnée en annexe A.

1.8. Spectrophotométrie UV-visible en transmission

La spectrophotométrie UV-visible en transmission a servi à l'évaluation des concentrations en précurseur dans les solutions où celui-ci était dissous (ou dilué) dans du solvant, ici le toluène. Ces analyses ont été possibles grâce au suivi de l'intensité d'une bande d'absorption caractéristique du bis(benzène)chrome et du bis(éthylbenzène)chrome. Cette bande se situe autour de 315 nm et correspond à la transition de transfert de charge $M(4e_{2g})$ vers $L(5e_{2g})$. En se référant à la loi de Beer-Lambert, l'absorbance de la solution devrait augmenter linéairement avec la concentration en précurseur :

$$A_s = \varepsilon_m * l_c * C$$

Avec :

- A_s l'absorbance de la solution ;
- ε_m le coefficient d'extinction molaire du précurseur ;
- l_c la longueur de la cuve traversée par le faisceau ;
- C la concentration en précurseur de la solution.

Un spectrophotomètre Lambda19 de Perkin Elmer situé au CIRIMAT a servi aux analyses. Il possède plusieurs lampes couvrant les domaines de l'UV, du visible et du proche infra-rouge. Seules les lampes correspondant à l'UV et au visible ont été utilisées, la bande d'absorption à suivre ne nécessitant pas d'aller dans le proche infra-rouge. La gamme de longueurs d'onde couvertes s'échelonne de 270 à 470 nm.

1.9. Spectrométrie Raman

Un spectromètre Raman LabRAM HR 800 de la marque Horiba Yvon Jobin a été utilisé, équipé d'un laser de longueur d'onde d'excitation de 532 nm. Celui-ci est couplé à un microscope confocal (grossissements par 10, 50 et 100) servant au positionnement de l'analyse. La spectroscopie Raman servira dans cette étude à différencier les types de liaisons mises en jeu dans les revêtements de carbures de chrome amorphes. Malgré son caractère amorphe et son comportement optique proche d'un métal qui ne sont pas censés donner une réponse très exploitable, le revêtement permet quand même d'analyser qualitativement les spectres obtenus. Les analyses ont été menées par M. Oliver Marsan du CIRIMAT.

1.10. Microscopie à Force Atomique

La rugosité et la topographie de surface ont pu être mesurées à l'aide d'un microscope à force atomique (ou AFM pour Atomic Force Microscope), un modèle PicoPlus (série 5500) de chez Agilent Technologies. Cet équipement est monté dans une chambre isolante vis-à-vis des vibrations, des

turbulences de l'air et du bruit qui pourraient perturber l'imagerie. M. Cédric Charvillat du CIRIMAT a effectué ces mesures.

1.11. Microscopie Optique (MO)

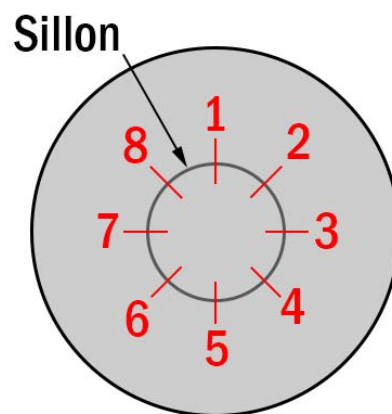
La microscopie optique est souvent suffisante pour observer bon nombre de structures au sein d'un matériau, si la machine utilisée est assez performante. Un microscope optique Eclipse MA200 de marque Nikon a été employé au CIRIMAT pour examiner des revêtements assez épais, des fissures occasionnées lors de scratch-test, des éprouvettes après test d'oxydation ou encore pour mesurer les rayons de courbure des éprouvettes servant à déterminer les contraintes internes au revêtement.

Un microscope digital de marque Keyence (modèle VHX-1000E) avec un objectif VH-Z250W a été utilisé à l'antenne de l'UTT de Nogent pour observer les sillons creusés sur les éprouvettes après les essais de tribologie. L'état des billes a aussi été étudié.

1.12. Profilométrie optique

Après les essais de tribologie, le volume érodé par la bille en alumine a été mesuré à l'aide d'un profilomètre AltiSurf 500, de marque ALTIMET, monté avec un capteur optique Altiprobe Optic (couplé à un laser de longueur d'onde 400 nm). L'estimation du volume érodé est faite selon le protocole suivant, illustré en Figure II-5 :

- Mesure de 8 profils d'altitude du sillon (selon la disposition montrée en Figure II-4) ;
- Traitement des profils (mise à niveau et lissage des courbes) ;
- Estimation numérique de la profondeur et de la surface du trou mesuré lors d'un profil ;
- Estimation du volume érodé avec la moyenne des 8 mesures de surface des trous.



- **Figure II-4** : Disposition des 8 profils d'altitude du sillon mesurés par essai sur chaque plot

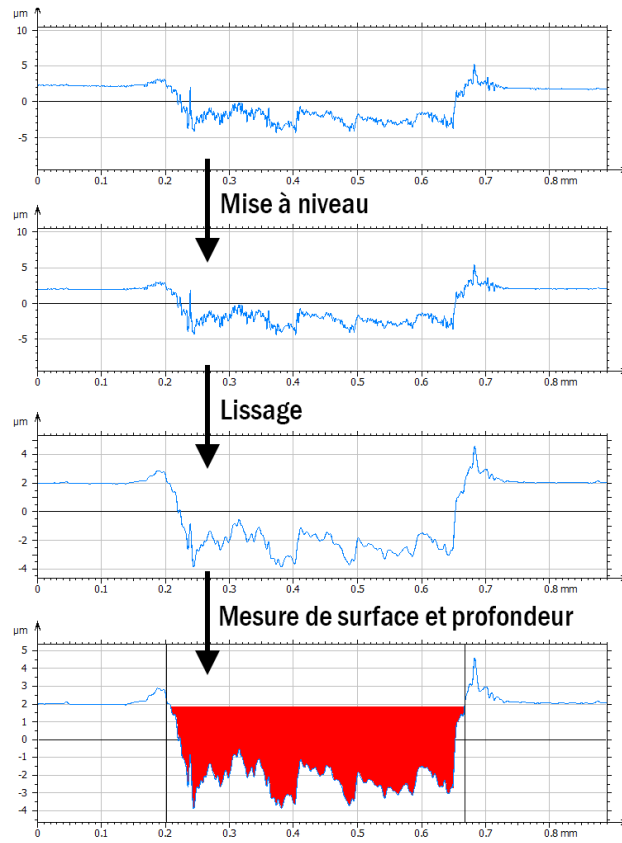


Figure II-5 : Illustration du traitement des profils d'altitude mesurés au profilomètre optique

2. Caractérisations mécaniques

2.1. Nanoindentation (dureté)

Afin de connaître précisément la dureté intrinsèque du revêtement et face aux épaisseurs relativement faibles de ces derniers, des mesures par nanoindentation ont été réalisées au CIRIMAT avec l'aide de Mme. Viviane Turq et de M. Raphaël Laloo. Elles ont été faites sur un appareil NANO SCRATCH TESTER de CSM Instruments muni d'un indenteur de type Berkovich (pyramide à base triangulaire avec un angle de $65,3^\circ$ entre chacune des faces et l'axe vertical), permettant en plus des mesures de dureté par nanoindentation de faire des essais de nano-scratch. La règle du dixième a toujours été respectée, pour veiller à ne pas faire pénétrer l'indenteur à plus de un dixième de l'épaisseur du revêtement.

La mesure de dureté par nanoindentation se fait en plusieurs étapes. Premièrement, l'appareil approche l'indenteur de la surface de l'échantillon puis vient au contact. Dès celui-ci établi, le chargement est appliqué, puis la charge maximale est maintenue pendant un certain temps et enfin la machine procède au déchargement. Le temps, la charge appliquée et le déplacement de l'indenteur sont suivis puis traités par la méthode d'Oliver et Pharr [93] qui prend en compte un coefficient de Poisson du revêtement de 0,2. Cette méthode sert à calculer la dureté H à partir de P_{max} , la charge maximale lors de l'indentation et A_{max} , l'aire de l'indenteur en contact avec l'échantillon au moment où P_{max} est atteinte :

$$H = \frac{P_{max}}{A_{max}}$$

La différence avec les autres méthodes réside dans le mode de calcul de l'aire de contact, qui est décrit dans [93]. En fait, il s'agit d'une estimation de la projection de l'aire de contact à partir de la profondeur de pénétration. Si on considère la dureté comme le « reflet » de la pression à appliquer sur l'indenteur pour entrer en plasticité dans le matériau, cette formule est pertinente. Expérimentalement, une seconde colonne sert à faire une mesure de référence. Les déplacements de la colonne à mesurer étant très petits, les résultats peuvent être dépendants d'une éventuelle dérive thermique. La colonne de référence permet de s'affranchir de ce problème.

Chaque échantillon a subi entre trois et quatre cycles de mesure. Ce dernier est le suivant :

- Charge de 0 à 30 mN pendant 30 s (vitesse de charge de 60 mN.s^{-1}) ;
- Maintien de la charge de 30 mN pendant 30 s ;
- Décharge de 30 mN à 0 mN pendant 30 s (vitesse de décharge de 60 mN.s^{-1}).

Les mesures se sont faites sur des échantillons nus et d'autres revêtus, que ce soit du zircaloy-4 ou de l'acier inoxydable 304L. Les états de surface étaient toujours bruts d'usinage. Les résultats de la nanoindentation étant très sensibles à la rugosité et à l'état de surface, il aurait fallu dans l'absolu les faire sur des substrats parfaitement polis.

D'autres mesures de nanoindentation ont été réalisées à l'antenne de L'UTT de Nogent, aussi sur un appareil de marque CSM Instruments. Il s'agissait cette fois d'un NANO-HARDNESS TESTER, une version un peu moins récente de l'appareil utilisé au CIRIMAT de Toulouse, le module de nano-scratch en moins. Les cycles de mesure ont été pris identiques.

2.2. Microindentation (dureté)

La dureté des substrats et des revêtements a été évaluée au CIRIMAT par un microduromètre BUEHLER Omnimet 2100, équipé d'un indenteur Vickers. Une règle simple pour garantir des mesures pertinentes sur un revêtement est de toujours vérifier qu'après l'indentation la profondeur de pénétration de l'indenteur ne dépasse pas un dixième de l'épaisseur du revêtement. La contribution du substrat est à cette condition négligeable. Si la profondeur de pénétration de l'indenteur dépasse cette valeur seuil, la dureté mesurée ne sera plus uniquement dépendante du revêtement, mais aussi du substrat. Les épaisseurs des revêtements déposés dans ce travail ne permettent pas de respecter cette règle du dixième. Un modèle composite [94] a été utilisé pour estimer les duretés intrinsèques aux revêtements.

Il s'agit du modèle de Buckle, schématisé en Figure II-6 qui décompose le volume sous contrainte lors d'une indentation en une série de sous-couches d'épaisseur égales, de dureté $H_{V,i}$ et auxquelles sont affectées des coefficients de pondération c_i . Le nombre de sous-couches a été déterminé expérimentalement lors de l'établissement de ce modèle et il est de douze [94]. La dureté H_V peut donc être exprimée par :

$$H_V = \sum_{i=1}^{12} c_i H_{V,i}$$

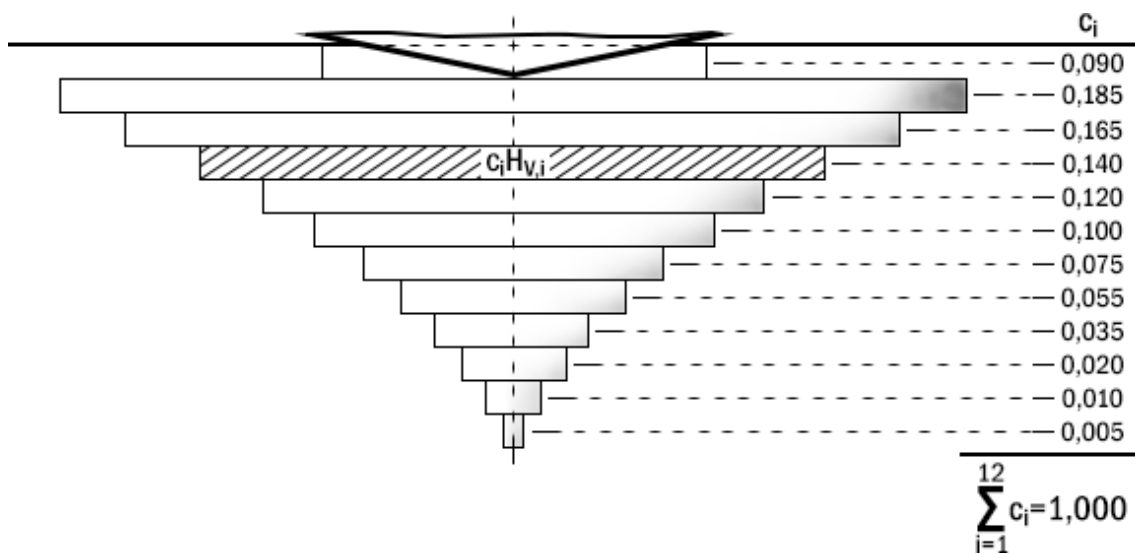


Figure II-6 : Représentation du modèle de Buckle, contribution de chaque sous-couche vis-à-vis de l'indenteur, d'après [94]

Ce modèle peut être appliqué à un bicouche : revêtement d'épaisseur t_c et de dureté H_c , sur un substrat de dureté H_s et d'épaisseur très largement supérieure à t_c . La profondeur de pénétration de l'indenteur est notée p . Le schéma correspondant est représenté en Figure II-7. Un coefficient est attribué à chaque couche, reflétant les contributions du revêtement (c_c) et du substrat (c_s). La dureté H_V vaut alors :

$$H_V = c_c H_c + c_s H_s$$

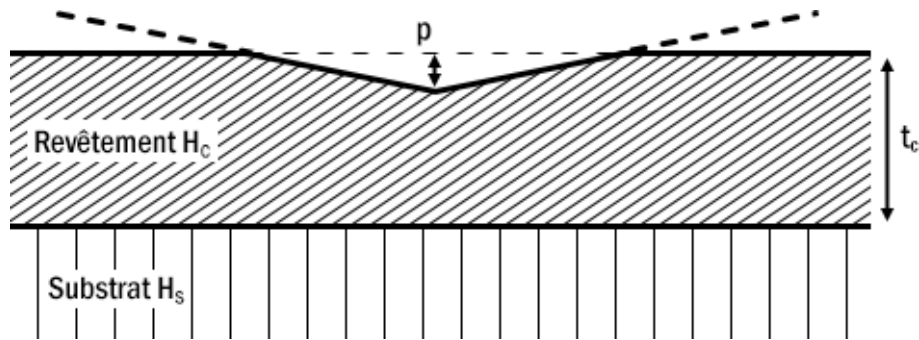


Figure II-7 : Modèle de Buckle appliqué au bicouche revêtement/substrat, d'après [94]

Les coefficients c_c et c_s peuvent alors être représentés en fonction du rapport p sur t_c , de la pénétration de l'indent sur l'épaisseur du revêtement (voir en Figure II-8).

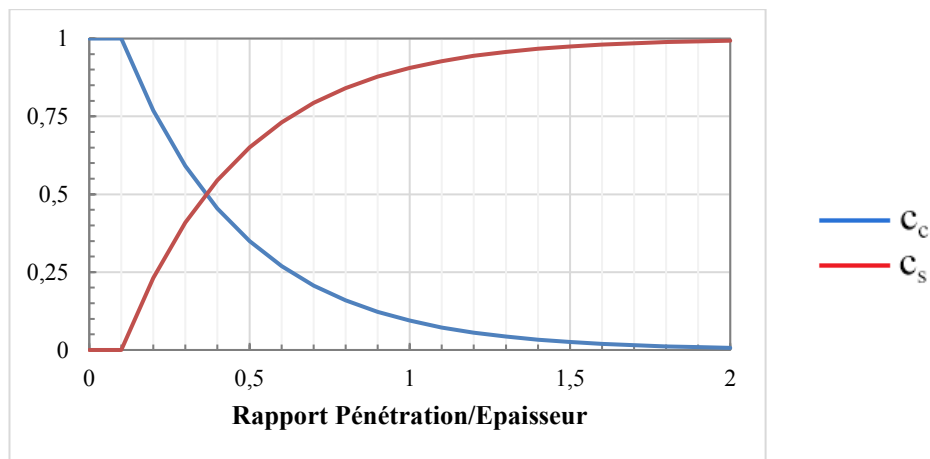


Figure II-8 : Contributions du revêtement et du substrat pondérées par leur coefficient respectif, c_c et c_s , d'après [94]

Comme énoncé précédemment, pour quantifier la dureté du revêtement, il faudrait se placer en dessous d'un rapport de pénétration de l'indenteur sur épaisseur du revêtement de 0,1. Le microduromètre disponible au CIRIMAT ne permettant pas d'appliquer des charges assez faibles faisant des empreintes correctement mesurables sur nos revêtements, le modèle de Buckle nous a servi à estimer les duretés. Attention, comme tout modèle, celui-ci suppose un certain nombre d'hypothèses. Le revêtement et le substrat doivent notamment être homogènes. De plus, ce modèle considère que les interfaces ne sont pas rugueuses et qu'il n'y a pas d'interdiffusion entre le revêtement et le substrat. Il faut aussi faire attention à ce que l'ensemble revêtement sur substrat ne s'effondre pas sous l'action de l'indenteur (dans notre cas, l'épaisseur du substrat en 304L est supposée suffisante). Ce modèle ne peut pas se substituer à des mesures « classiques », par nanoindentation par exemple et il ne faudra pas comparer les résultats entre ces méthodes [94]. Ce sera un moyen de comparaison entre les revêtements déposés et une preuve de l'augmentation de la dureté superficielle par rapport à un substrat nu.

Un deuxième microduromètre, un modèle TUKON-1202 de marque Wilson Hardness a été utilisé à l'antenne de l'UTT de Nogent, pour mesurer les duretés des substrats avant et après les essais de tribologie à chaud.

2.3. Scratch-test (adhérence)

Le scratch-test ou test de rayure sert à caractériser l'adhérence d'un revêtement quelconque sur un substrat. Un indenteur vient appliquer une charge qui peut être croissante ou constante sur le revêtement à tester, puis l'indenteur (ou la platine sur laquelle est fixée l'échantillon) est déplacé de façon à venir rayer l'échantillon. L'adhérence d'un revêtement n'étant pas une grandeur quantifiable directement, il faut déterminer des charges critiques à partir d'observations au microscope optique et d'enregistrements acoustiques. De plus, grâce à l'observation et à l'identification des modes de rupture ou d'endommagement a posteriori, l'adhérence du revêtement et son comportement peuvent être qualifiés.

Avec l'identification des modes de ruptures de nos revêtements, il est possible de qualifier leur adhérence et leur comportement face à l'endommagement. Une présentation de ces modes de rupture est donnée en annexe B. La détermination des charges critiques est aussi une étape cruciale dans la caractérisation de l'adhérence, pour comparer différents revêtements entre eux. Les charges critiques sont des charges à partir desquelles l'observation de certains phénomènes est visible. Dans ce travail, trois charges critiques ont été retenues :

- Lc_1 : première fissure (en bord ou en milieu de rayure) ;
- Lc_2 : première écaille (quelle que soit son origine) ;
- Lc_3 : délamination totale (ou début de délamination sévère) du revêtement.

L'appareil utilisé pour le scratch-test est un modèle REVETEST de chez CSM Instruments disponible au CIRIMAT, avec l'aide de Mme Diane Samelor. Il comprend plusieurs capteurs et permet l'enregistrement des données suivantes : enfoncement de la pointe (μm), force normale appliquée (N), force normale mesurée (N), force tangentielle (N) et émission acoustique (en %, de 0 à 100 %). Les paramètres expérimentaux sont toujours les mêmes. Une charge croissante de 1 à 50 N est appliquée à une vitesse de 10 N.min^{-1} et sur une longueur de 5 mm. La sensibilité du capteur d'émission acoustique de la machine est réglée sur la valeur 7. L'indenteur est en diamant, de type Rockwell dont la pointe a un rayon de 200 μm . Les échantillons testés sont des plaquettes en acier inoxydable 304L ou en zircaloy-4, toutes de dimensions environ 15 mm par 15 mm sur 1,5 mm d'épaisseur, avec un état de surface brut d'usinage.

2.4. Test de flexion 3 points (adhérence)

Un deuxième test servant à caractériser l'adhérence d'un revêtement ou d'une couche mince sur un substrat a été réalisé au CIRIMAT avec l'aide de Mme Maëlen Aufray. Il reproduit la norme ISO 14679:1997 (à l'exception de la distance entre appuis). Le principe de l'essai est le suivant. Un revêtement est déposé sur une éprouvette rectangulaire en acier inoxydable 304L. Un plot en adhésif rectangulaire est coulé sur le revêtement au centre de l'éprouvette. Cet échantillon est soumis à un essai de flexion trois points pendant lequel sont enregistrées les valeurs du déplacement imposé et de la charge mesurée jusqu'au moment où le plot en adhésif se décolle du reste de l'éprouvette. La charge et la déformation correspondant à l'initiation de la rupture sont déterminées et suivant le type de rupture observé, l'adhérence du revêtement sur le substrat ou de l'adhésif sur le revêtement est quantifiable.

La machine utilisée pour la flexion trois points est une INSTRON 3367. Les éprouvettes sont en 304L, matricées à l'emporte-pièce et font 1,5 mm en épaisseur. Après quelques tests, de l'Araldite a été choisie. Il s'agit d'un adhésif époxyde bi-composant à basse viscosité réalisé à partir d'Araldite AY 103-1 et

d'un durcisseur HY 991, mélangés respectivement dans des proportions de 1 kg d'adhésif pour 0,4 kg de durcisseur. Après nettoyage de la surface des éprouvettes par de l'éthanol puis séchage, on procède à l'application de l'adhésif sur les éprouvettes revêtues grâce à un moule spécifique. Le tout est laissé à l'air pendant une journée puis les éprouvettes sont démoulées et passées à l'étuve deux heures à 100 °C. Le test prend lieu quelque temps après, dès que les éprouvettes ont refroidi.

2.5. Tribologie (usure)

Un tribomètre haute-température de chez CSM Instruments (modèle HIGH-TEMPERATURE TRIBOMETER) a été utilisé pour caractériser le comportement en usure des revêtements, avec une configuration de type pion-disque. Ces essais ont été réalisés à l'antenne de l'UTT (Université de Technologie Troyes) située à Nogent, grâce à l'aide précieuse de Sofiane Achache. Une bille en alumine (6 mm de diamètre) jouera le rôle du pion, et nos échantillons revêtus celui du disque. La machine impose de travailler avec une bille fixe et c'est donc l'échantillon qui tourne.

Les paramètres expérimentaux seront pris comme décrits dans la suite. Deux traces sont faites par échantillon, une avec un rayon de 5 mm et l'autre de 3 mm. Pour la trace de rayon 5 mm, 1500 tours seront effectués et ce sera 2500 tours pour celle de 3 mm. Ces valeurs correspondent à une distance parcourue par la bille d'environ 47 m. Les traces de 5 mm de rayon sont à température ambiante et celles de 3 mm à « haute » température (300, 450 et 650 °C).

La vitesse de la bille est fixée à 5 cm.s⁻¹ et la fréquence d'acquisition à 10 Hz, ce qui fait un point tous les 5 mm. La force normale imposée sur la bille en alumine sera prise constante et égale à 1 N (un poids est placé sur le support tenant la bille). A cause des faibles valeurs de charges critiques identifiées en scratch-test, la valeur de la force normale est assez faible afin d'éviter la fissuration et l'écaillage.

Pour les tests en température, le tribomètre dispose d'un four dans lequel est placé le porte-échantillon tournant (qui est éteint à température ambiante). Un thermocouple en contact avec l'échantillon permet de suivre la température de ce dernier. Le début de l'essai a lieu quand l'échantillon atteint la température voulue (300, 450 et 650 °C dans notre cas). La conception et la régulation du four n'étant pas parfaitement optimisées, il y a un décalage de 60 à 70 °C entre le four et l'échantillon, ce dernier mettant plus de temps à atteindre la température cible. Il faut une bonne vingtaine de minutes au four pour atteindre 650 °C et un peu moins pour 300 et 450 °C.

La machine est équipée de capteurs permettant de suivre le coefficient de frottement μ (calculé comme étant le rapport des forces tangentielles sur les forces normales), la température du four, la température de l'échantillon. Le logiciel d'acquisition fournit aussi le temps, le nombre de tours effectués par le porte-échantillon et la distance parcourue par la bille (connaissant le rayon de la trace).

3. Tests d'oxydation

3.1. Test #1 : Vieillissement sous air à 800 °C

Des échantillons constitués de revêtements de carbures de chrome amorphes, déposés sur substrat de silicium ont subi un vieillissement sous air à 800 °C, pendant des durées croissantes : 15, 30, 45, 60, 90, 120 et 180 minutes. Après avoir subi ce traitement thermique à 800 °C pour des durées différentes, chaque échantillon est analysé par diffraction de rayons X à température ambiante. Ces essais ont été faits uniquement sur une série d'échantillons déposés à 500 °C et pour une pression de $6,7 \cdot 10^3$ Pa.

3.2. Test #2 : Oxydation suivie en Analyse ThermoGravimétrique (ATG)

Les éprouvettes revêtues et nues ont suivi des essais par Analyse ThermoGravimétrique (ou ATG) afin de caractériser leur comportement en oxydation, réalisées par Cédric Charvillat du CIRIMAT. Un analyseur thermique SETSYS EVOLUTION de SETARAM a été utilisé. Cette machine permet aussi de faire de l'Analyse Thermique Différentielle (ATD) et de la Calorimétrie Différentielle à Balayage (ou DSC en anglais pour Differential Scanning Calorimetry).

L'ATG nous a permis de suivre la variation de masse d'un échantillon au cours du temps, pendant qu'il subit un traitement thermique. Ce dernier est composé de deux phases : une montée en température de 25 à 1200 °C (avec une vitesse de chauffe de $40 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$) puis un maintien à 1200 °C. Le maintien en température est arrêté quand l'oxydation des échantillons est complète. La prise de masse est interprétée comme de l'incorporation d'oxygène et de l'oxydation. En pratique on attend l'arrivée à un palier de prise de masse pour arrêter l'ATG. Durant toute l'analyse, la chambre de l'ATG est balayée à chaque fois avec deux atmosphères, une avec de l'air sec et la seconde avec de l'air humide (27,5 % d'humidité relative à une température de 25 °C). Evidemment deux échantillons différents sont utilisés pour chacune de ces atmosphères.

La géométrie et la configuration de la chambre impose de travailler avec des éprouvettes spécifiques, servant uniquement pour ces analyses. Il s'agit dans notre cas de plaquettes en zircaloy-4 de 4 mm par 6 mm sur une épaisseur d'environ 1,4 mm percées à une de leur extrémité d'un trou de diamètre 1 mm (voir en Figure II-9). Afin de respecter les cotes, la découpe des éprouvettes s'est faite à la micro-tronçonneuse, au CIRIMAT. Les éprouvettes sont laissées brutes d'usinage pour l'ATG, qu'elles soient revêtues ou non. Les plaquettes revêtues le sont sur toutes les faces.

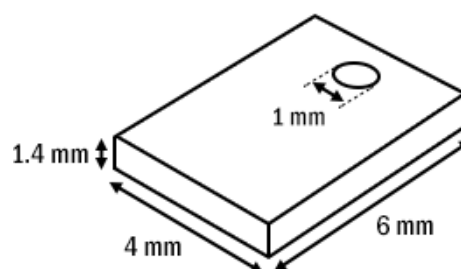


Figure II-9 : Géométrie des éprouvettes réalisées pour l'ATG du test #2

3.3. Test #3 : Oxydation à 1100 °C pendant 14 min suivie d'une trempe à l'eau (oxydation CEA)

Ce test a pour intérêt de reproduire approximativement la situation d'un Accident de Perte de Réfrigérant Primaire (ou APRP) à l'égard des gaines de combustible. Celles-ci vont brutalement chauffer jusqu'à environ 1100 °C puis vont subir une trempe à l'eau lors de la remise en eau de la cuve. Ce test réalisé au CEA par M. Fernando Lomello consiste à introduire les éprouvettes dans un four à 1100 °C sous air sec pendant 14 min puis à les sortir pour leur faire subir une trempe à l'eau. Les éprouvettes testées sont des substrats de zircaloy-4 revêtues ou non d'un revêtement sur toutes les faces. La variation de masse mesurée avant et après le test permettra de caractériser le degré d'oxydation des éprouvettes. Des profils SDL seront aussi réalisés après chaque test, puis des observations au MEB et au MO pour quantifier la pénétration de l'oxygène dans le revêtement ou le substrat.

Les substrats en zircaloy-4 ont été fournis par le CEA. Ils respectent la géométrie présentée en Figure II-10.

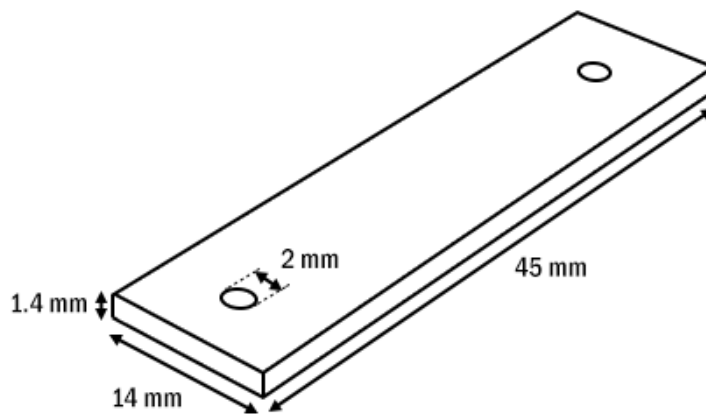


Figure II-10 : Géométrie des éprouvettes fournies par le CEA pour le test #3

C. Conclusions

Une grande variété de techniques de caractérisations physico-chimiques et structurales a été mise en place afin de balayer un large spectre de propriétés des revêtements déposés. Il n'est en effet pas évident d'étudier des matériaux amorphes quand la plupart des moyens et méthodes de caractérisations comme la DRX ou le MET sont plutôt adaptés à des phases cristallisées. Il faut aussi toujours avoir à l'esprit ce que la technique choisie analyse vraiment par rapport à ce qui est recherché et quelles sont ses limites. Finalement, aucune technique utilisée ici n'est directement comparable avec une autre mais elles sont complémentaires, que ce soit à travers leur sensibilité de détection (par exemple la microsonde est bien plus pertinente pour doser des éléments légers comme le carbone ou l'oxygène par rapport à l'EDS), la zone analysée (en profondeur, le XPS donne des informations sur quelques dizaines d'angströms en surface alors que la DRX sonde plusieurs centaines de nanomètres), les résolutions spatiales (un cratère d'analyse SDL est de l'ordre du cm^2 tandis qu'un pointé EDS peut faire moins d'un μm^2), ou encore les erreurs et artefacts induits.

Il est aussi difficile de caractériser les propriétés mécaniques uniquement du revêtement et c'est bien souvent le couple constitué du revêtement et du substrat qui entre en jeu. L'adhérence en est le parfait exemple puisqu'elle dépend directement de la nature du substrat, mais aussi d'un très grand nombre de paramètres. C'est aussi la raison pour laquelle il est délicat de comparer des procédés de croissance de revêtement différents sur des propriétés telles que l'adhérence, qu'il n'est déjà pas simple de qualifier pour un même procédé. Suivant la température à laquelle a été préparé le revêtement, l'état de surface du substrat, son mode de nettoyage, l'épaisseur du revêtement, sa conformité, sa vitesse de croissance, l'adhérence peut changer du tout au tout. De plus, des mesures d'adhérence ne fournissent pas directement une grandeur précise, comme ce peut être le cas pour la dureté par exemple. C'est de manière plus globale le comportement du revêtement (et du substrat) qui sera observé.

Les tests sont quant à eux destinés à étudier un comportement face à une sollicitation précise. Bien que parfois dénuée de réalité physique, cette sollicitation imposée peut être pertinente vis-à-vis de l'application visée (par exemple le test #3 d'oxydation CEA qui simule une situation accidentelle de type APRP), voire trop particulière à l'application. Aucune conclusion sur le comportement général du matériau ne peut alors être déduite mais seulement le comportement face à la sollicitation du test. Ces tests ont plutôt une valeur comparative (benchmarking).

Chapitre III : Dépôts à base de Cr par DLI-MOCVD

Sommaire

A. Les campagnes d'essais	71
B. Carbures de chrome amorphes non recyclés	72
1. Le bon couple précurseur/solvant	72
2. Caractéristiques des revêtements Cr_xC_y amorphes	73
2.1. MEB	74
2.2. DRX	75
2.3. EPMA	77
2.4. DRXHT	78
2.5. MET	79
2.6. SDL	81
2.7. XPS	82
2.8. Raman	84
2.9. RBS	88
2.10. AFM	89
2.11. Corrosion	89
C. Carbures de chrome amorphes recyclés.....	92
1. Recyclage dans un mode de dépôt en batch.....	93
2. Recyclage en boucle : mode de dépôt en continu	93
3. Caractéristiques des revêtements Cr_xC_y amorphes recyclés	94
3.1. MEB	94
3.2. DRX	95
3.3. EPMA	95
3.4. XPS	95
3.5. Raman	97
D. Chrome métallique cristallisé Cr(S)	101
1. Croissance grâce au thiophénol	101
2. Caractéristiques des revêtements Cr(S) cristallisés	101
2.1. MEB	101
2.2. DRX	102
2.3. DRXHT	104
2.4. EPMA	105
2.5. MET	106
2.6. XPS	107
E. Carbures de chrome dopés au silicium.....	111
1. Dopage grâce au diphenylsilane	111
2. Caractéristiques des revêtements $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$ amorphes.....	112
2.1. MEB	112
2.2. DRX	112
2.3. DRXHT	112
2.4. EPMA	113
2.5. XPS	114
2.6. Raman	116
F. Conclusions	117

A. Les campagnes d'essais

Cinq grandes campagnes d'essais ont pu être menées durant ces 3 ans. Chacune d'entre elles avait un objectif différent. Elles sont toutes regroupées dans le Tableau III-1, avec le choix des paramètres expérimentaux. Dans tous les cas le toluène a servi de solvant.

La première campagne d'essai est la seule pour laquelle le précurseur était du bis(benzène)chrome (ou BBC). C'est avec les profils en épaisseurs mesurés pendant cette campagne que le modèle numérique de croissance de carbures de chrome amorphe (ou Cr_xC_y) a été développé. Molécule parent des bis(arène)chrome, le BBC était plus approprié par sa simplicité structurale pour l'élaboration d'un modèle de croissance, l'exploitation des données expérimentales et la modélisation du procédé de dépôt. La section suivante lui est consacrée.

Après s'être rendu compte des limites trop contraignantes du BBC, le BEBC lui a été préféré, toujours couplé au toluène dans la **deuxième campagne**. Elle a permis une caractérisation poussée des propriétés des revêtements Cr_xC_y , notamment sa bonne résistance à l'oxydation et la démonstration du concept de recyclabilité du couple précurseur/solvant.

Voulant principalement comparer les performances à l'oxydation des revêtements de chrome métallique par rapport au Cr_xC_y , la **troisième campagne** a été menée. L'ajout de 2 % mol. de thiophénol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$) à la solution de BEBC et de toluène permet d'obtenir le chrome métallique, qui nous le verrons possède une signature propre au procédé DLI-MOCVD.

Après avoir confirmé le comportement performant des revêtements en Cr_xC_y amorphes, la **quatrième campagne** a été faite pour consolider les connaissances des propriétés sur ces revêtements (résistance à la corrosion et à l'usure) et pour tester le mécanisme développé en simulation sur une géométrie différente, celle des tronçons de gaine.

Enfin, des carbures de chrome amorphes dopés au silicium ont été déposés pendant la **cinquième campagne**, toujours dans l'optique d'améliorer la résistance à l'oxydation du revêtement. Cette approche visait aussi à démontrer la flexibilité du procédé DLI-MOCVD quant à la possibilité de déposer des revêtements complexes à base de chrome utilisables en interphase sur certains substrats (par exemple SiC).

Tableau III-1 : Récapitulatif des différentes campagnes d'essais

Campagne	Revêtement	Précurseur	Additif (% mol.)	Température (°C)	Pression (Pa)
1 ^{ère}	Cr_xC_y	BBC		450, 500, 550	$6,7 \cdot 10^3$
2 ^{ème}	Cr_xC_y	BEBC		450	$6,7 \cdot 10^3$
3 ^{ème}	Cr(S)	BEBC	Thiophénol (2 - 13)	400, 450	$6,7 \cdot 10^3$
4 ^{ème}	Cr_xC_y	BEBC		400, 450	$6,7 \cdot 10^2$ $1,3 \cdot 10^3$ $6,7 \cdot 10^3$
5 ^{ème}	$\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$	BEBC	Diphénysilane (13)	450, 500	$6,7 \cdot 10^3$

B. Carbures de chrome amorphes non recyclés

1. Le bon couple précurseur/solvant

Le bâti de DLI-MOCVD décrit dans le deuxième chapitre nous a permis de déposer des revêtements de carbures de chrome amorphes à pression réduite comme cela avait déjà été montré [43]. Que ce soit sur plusieurs types de substrat (silicium, germanium, acier inoxydable, zircaloy et inconel), pour différentes températures (de 400 à 550 °C), pressions ($6,7 \cdot 10^2$ à $6,7 \cdot 10^3$ Pa) et à des paramètres d'injection divers, un mélange non stœchiométrique de carbures de chrome amorphes est obtenu (d'où la notation Cr_xC_y).

Dans un premier temps, le bis(benzène)chrome a été utilisé comme précurseur organométallique de chrome. Il se présente sous forme de poudre et doit donc être dissous dans un solvant qui sera toujours du toluène. Douard [47] a montré que c'était le solvant usuel (en comparaison du cyclohexylamine, mésitylène et tétrahydrofurane) qui maximisait la solubilité du précurseur avec une concentration à saturation de $5,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. L'acétate d'éthyle, le dioxane et l'heptane ont aussi été testés sans succès (stage de Julien Fernandez en 2^{ème} année du Cycle Préparatoire Polytechnique de Toulouse pendant 6 semaines). Limitée par la solubilité du précurseur, la vitesse de croissance était de l'ordre du $\mu\text{m.h}^{-1}$ pour ces premiers dépôts.

Or, le paramètre que l'on recherche à améliorer dans un procédé CVD, afin de le rendre attractif vis-à-vis d'autres méthodes concurrentes, est justement la vitesse de dépôt du revêtement. En effet, un industriel sera prêt à mettre en place un procédé plus contraignant s'il sait qu'il obtiendra au final une meilleure vitesse de dépôt et un meilleur rendement. Partant de ce principe et sachant aussi qu'un dépôt d'une épaisseur minimum est nécessaire pour certaines applications, il convient de perfectionner le procédé pour que le revêtement d'une pièce prenne un temps raisonnable.

Une des solutions pour augmenter la vitesse de croissance du revêtement est simplement d'augmenter les quantités de précurseurs envoyées dans le réacteur. Plus la concentration de réactifs en phase vapeur est élevée, plus de dépôt devrait se former pour un temps constant. Nous l'avons vu, la première solution explorée était de trouver un solvant alternatif. Devant l'impossibilité de faire mieux, une autre voie a été étudiée : changer de précurseur.

Le bis(éthylbenzène)chrome ou BEBC a été retenu. Il appartient à la même famille des bis(arène)chrome et est liquide à température ambiante. Etant visqueux, il faut le diluer dans le toluène pour l'injecter. En changeant de précurseur, la fraction molaire en précurseur est augmentée d'au moins un facteur 10 pour le dépôt à base de BEBC. Cela se comprend facilement en comparant les quantités injectées : pour une quantité à peu près triplée en précurseur, il peut être introduit près de 10 fois moins de solvant. Expérimentalement, il est plus facile de parler en termes de rapport massique de solvant sur précurseur : 30 fois moins de solvant (en masse) est introduit avec l'utilisation du bis(éthylbenzène)chrome. **C'est le grand avantage de ce précurseur, qui diminue énormément l'utilisation de solvant et tous les risques associés (contamination du système chimique et contamination de l'extérieur).** De plus, le BEBC est vendu environ 4 fois moins cher au gramme que le BBC. C'est donc aussi un gain financier qui est réalisé.

Parmi les dépôts réalisés dans ce travail, seule la première campagne a été faite à partir de BBC. Le BEBC a ensuite été utilisé dans toutes les autres. Les revêtements déposés avec celui-ci sont identiques, à paramètres expérimentaux équivalents.

2. Caractéristiques des revêtements Cr_xC_y amorphes

Des revêtements de Cr_xC_y amorphes sont obtenus en injectant du BEBC dilué dans du toluène pour des pressions allant de $6,7 \cdot 10^2$ à $6,7 \cdot 10^3$ Pa et pour des températures de 400 à 550 °C. La fréquence d'injection est de 10 Hz et le temps d'ouverture de 0,5 à 5 ms suivant l'état de l'injecteur (pour garder un débit liquide injecté constant, proche de 1 mL.min⁻¹). La solution injectée est concentrée à environ $3,5 \cdot 10^{-1}$ mol.L⁻¹, ce qui correspond à 5 g de BEBC dilués dans 50 mL de toluène. Le débit en gaz vecteur N_2 est toujours de 500 sccm. La ligne amenant le gaz vecteur dans la chambre de vaporisation est thermostatée à 180 °C. La température de vaporisation est de 200 °C. Des cordons chauffants sont disposés en aval de la chambre d'évaporation pour que la température ne redescende pas en dessous de 150 °C. Aucun revêtement Cr_xC_y cristallisé n'a été déposé avec du BEBC, la structure amorphe étant préférée.

Des carbures de chrome cristallisés peuvent être déposés à 550 °C pour des faibles débits d'injection de précurseur menant à des vitesses de croissance elles aussi basses, ce qui n'a donc pas grand intérêt. Cela a été le cas uniquement en prenant le BBC comme précurseur (à saturation dans le toluène) à 550 °C pour des débits gazeux en précurseur de l'ordre de 1 sccm, mais ce devrait être aussi observable avec le BEBC en prenant des débits gazeux similaires. Dès que le débit de précurseur est trop important (> 3 sccm, en modifiant ici la fréquence d'injection à 20 Hz), ce sont des carbures de chrome amorphes qui croissent, même à 550 °C.

Un effet connu en CVD, présenté en Figure III-1 relie la sursaturation en précurseur par rapport à la température de dépôt. Il s'agit en fait de trouver un compromis entre la température, qui en augmentant accroît la mobilité des espèces surfaciques et donc favorise un arrangement ordonné (c'est-à-dire cristallisé) de la matière avec la sursaturation en précurseur de la phase gazeuse qui a un effet inverse. En effet, en augmentant la sursaturation en précurseur de la phase gazeuse, des phénomènes d'encombrement apparaissent, ce qui diminue la mobilité des espèces surfaciques et donc l'ordre aussi. De plus, pour de trop hautes températures, le précurseur se décompose en phase gazeuse ce qui génère de la poudre.

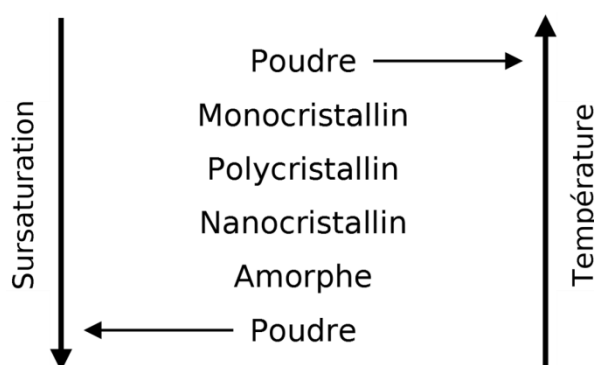


Figure III-1 : Effet de la température et de la sursaturation de la phase gazeuse en précurseur sur la nature cristalline du revêtement déposé

Dans notre cas avec BBC à 550 °C, ce sont des carbures de chrome cristallisés qui sont déposés quand le débit de précurseur et donc quand la sursaturation du précurseur est assez faible. Par contre, dès que le débit augmente trop, la température étant toujours la même, des carbures de chrome amorphes sont obtenus.

2.1. MEB

Les revêtements de Cr_xC_y amorphes déposés avec le bâti de DLI-MOCVD sont denses et homogènes en épaisseur dans la latéralité du réacteur. En vue de coupe, comme illustré sur la Figure III-2, l'aspect des revêtements est très lisse, comme un verre qu'on aurait coupé. Aucune structure en grains, en colonnes ou autre n'est visible. Parfois, comme le montre la Figure III-3, des dômes sont présents à la surface du revêtement. Des analyses EDS confirment qu'il s'agit bien du revêtement, à des compositions identiques à celui-ci. Ils constituent des sites de nucléation et germination préférentielle du revêtement.

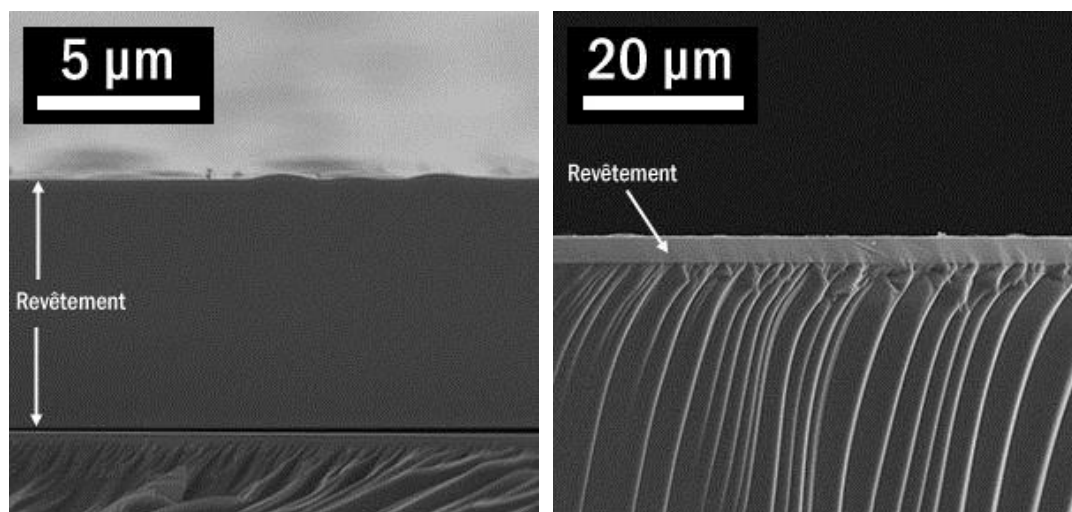


Figure III-2 : Vues en coupe d'un revêtement Cr_xC_y amorphe déposé avec BEBC/toluène sur silicium ($450\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $6,7 \cdot 10^3\text{ Pa}$)

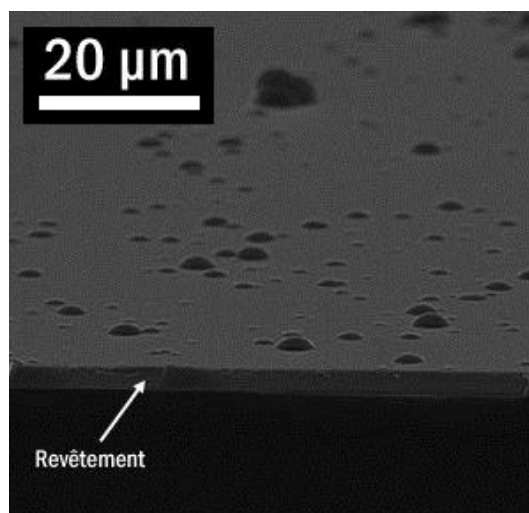


Figure III-3 : Vue en perspective d'un revêtement Cr_xC_y amorphe déposé avec BEBC/toluène sur silicium ($450\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $6,7 \cdot 10^3\text{ Pa}$)

2.2. DRX

La réponse en diffraction des rayons-X de ce type de revêtement est représentative d'un matériau amorphe (voir Figure III-4). Trois bosses larges et de faible intensité sont détectées, une première autour de $2\theta = 13,8^\circ$, une deuxième vers $28,6^\circ$ et une dernière aux alentours de $42,5^\circ$.

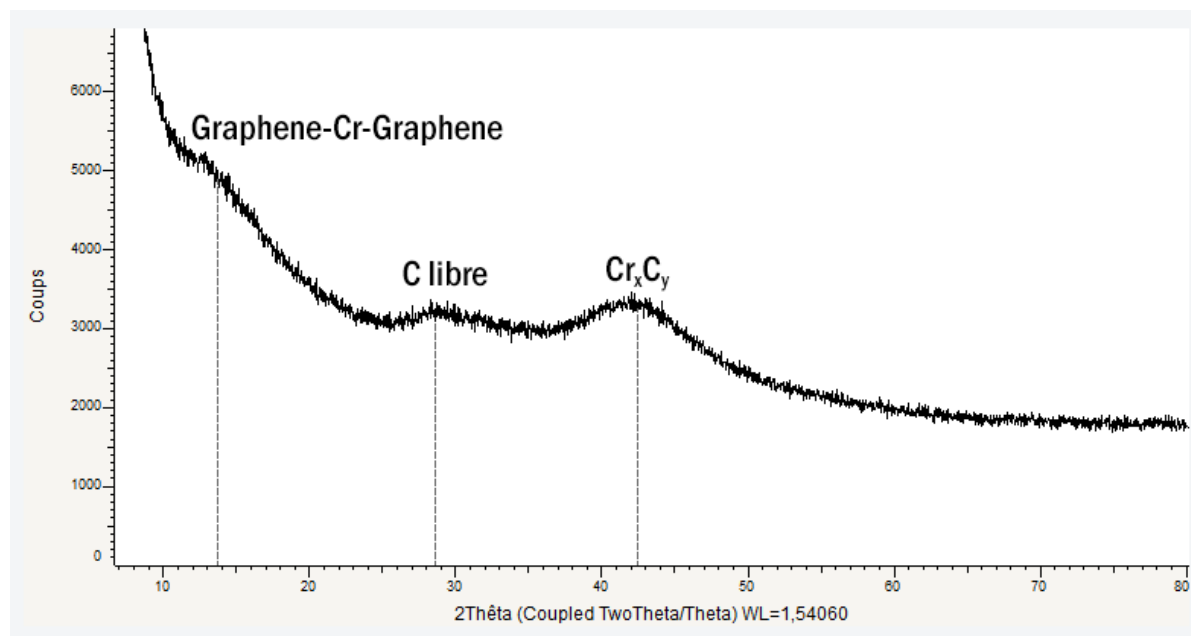


Figure III-4 : Diffractogramme d'un revêtement en carbures de chrome amorphes (ici sur un substrat silicium)

La troisième bosse à $42,5^\circ$ est attribuée aux carbures de chrome amorphes, elle est centrée autour d'un massif de pics correspondants à des carbures de chrome stables parmi lesquels se trouvent notamment les pics les plus intenses de ces phases. Une phase de carbure de chrome métastable $\text{Cr}_{0,73}\text{C}_{0,27}$ de structure cubique NaCl (cfc) a bien été reportée dans la littérature avec trois raies principales à $38,7^\circ$, $44,9^\circ$ et $65,6^\circ$ mais aucune preuve notamment d'une raie pourtant forte à $65,6^\circ$ n'a été trouvée sur nos diagrammes et, d'autre part, cette phase n'est stable que jusqu'à 250°C [95]. Elle a par exemple été obtenue par pulvérisation magnétron [96] mais elle peut être écartée dans notre cas.

La deuxième bosse est quant à elle attribuée au carbone libre présent dans le revêtement. En effet, tout le carbone présent sur la surface en croissance ne peut pas être inséré dans le réseau du chrome pour former des carbures, probablement pour des raisons de sursaturation en carbone et de diffusion insuffisante à ces basses températures ($400\text{--}550^\circ\text{C}$). Une partie de celui-ci demeure donc sous la forme d'agrégats, dits « C-libre » présentant la structure classique des pyro-carbones, c'est-à-dire celle d'un graphite turbostratique où les plans graphènes sont désorientés les uns par rapport aux autres, ce qui rompt l'ordre tridimensionnel à longue distance [97]. Le carbone libre laisse une signature caractérisant les procédés MOCVD et DLI-MOCVD, en fait à basse température, avec la bosse centrée approximativement à $2\theta = 28,6^\circ$, caractéristique de la position du plan (002) du graphite. Sa largeur importante et dissymétrique vers les grands angles traduit un désordre dans et entre les plans de graphène. La dissymétrie positionne le maximum vers $28,6^\circ$ au lieu de $26,6^\circ$ dans le graphite cristallisé. Des agrégats de carbone avec une structure turbostratique seraient donc présents. Si des agrégats de

carbone sp^3 (nano-diamant) étaient formés, leur réponse ne se verrait pas car elle serait superposée à celle de Cr_xC_y ($2\theta = 42,5^\circ$).

La première bosse aux alentours de $2\theta = 13,8^\circ$ n'est pas caractéristique du graphite. Par contre, dans ce domaine angulaire des dérivés issus du graphite ont été reportés, tel que le graphite oxyde (GO) [98, 99] pour lequel la raie (001) varie d'environ $2\theta = 7$ à 12° suivant la teneur en oxygène incorporé sous la forme de groupes OH et époxy [98]. L'insertion de polymère dans l'espace inter-feuillet du GO accentue la déformation des plans graphènes et élargit considérablement l'espace inter-feuillet du GO jusqu'à 3,15 nm, soit un angle $2\theta = 2,8^\circ$ à comparer à 0,355 nm dans le graphite [99]. Cette hypothèse de l'existence de graphite oxyde dans nos dépôts ne tient pas, d'une part en raison de leur faible contamination en oxygène et d'autre part parce que la position à $2\theta = 13,8^\circ$ de cette bosse de diffraction n'est pas cohérente avec les valeurs évoquées ci-dessus. La valeur angulaire plus grande observée dans nos échantillons correspond à une contraction de l'espace entre les deux plans graphènes par rapport au graphite et non pas à un élargissement.

L'hypothèse de l'insertion d'un élément entre les plans graphitiques n'est cependant pas rejetée. En effet, c'est le principe des GICs (pour Graphite Intercalation Compounds ou composés d'insertion du graphite en français) qui ont été fortement développés dès les années 60 pour leurs propriétés supraconductrices jusqu'à ce qu'une température de Curie plus élevée soit découverte avec des fullerènes C_{60} [100]. Les GICs sont néanmoins toujours étudiés notamment dans l'optique d'augmenter leur température de Curie. Il existe une grande variété de GICs avec entre les plans de graphène des éléments, dont des métaux alcalins comme Li [101-103], Na [103], K [103-106], Rb [104] ou Cs [104], mais aussi d'autres éléments comme Yb et Ca [107], des halogènes (F et Br seulement, Cl et I ne réagissant pas avec du graphite [108]) et récemment Cr [109]. Il est même possible d'intercaler des composés comme des halogénures (fluorures, chlorures, bromures ou iodures dont des fluorures de chrome [110]) ou encore des oxydes (par exemple avec du chrome VI comme CrO_3 [111, 112]).

Il a de plus déjà été démontré que du chrome (atomique ou sous forme de molécule organométallique) pouvait s'adsorber et se lier plus ou moins énergétiquement à des plans de graphène, qu'ils soient plans [109, 113-116] ou courbés [114, 117] (comme dans le cas de nanotubes ou de fullerènes).

Concernant l'intercalation de chrome entre deux plans de graphènes, des calculs par DFT (Density Functional Theory ou Théorie de la Fonctionnelle de la Densité en français) ont montré que la structure résultante énergétiquement la plus stable était du type 1-12 [109] : un atome de chrome est partagé par 12 atomes de carbone (parmi aussi deux autres structures, 1-4 et 1-16), comme présenté en Figure III-5. L'unité de base de cette structure correspond en fait à celle du bis(benzène)chrome, avec une distance entre les deux plans graphène de 3,278 Å très proche de celle entre les deux cycles benzéniques du BBC, de 3,226 Å [118], à comparer à 3,35 Å dans le graphite. On retrouve également une distance de 3,270 Å dans le composé $Cr(C_{60})_2$ [119]. Cette structure de type 1-12 satisfait localement la règle des 18 électrons qui correspond à une optimisation de la coordination.

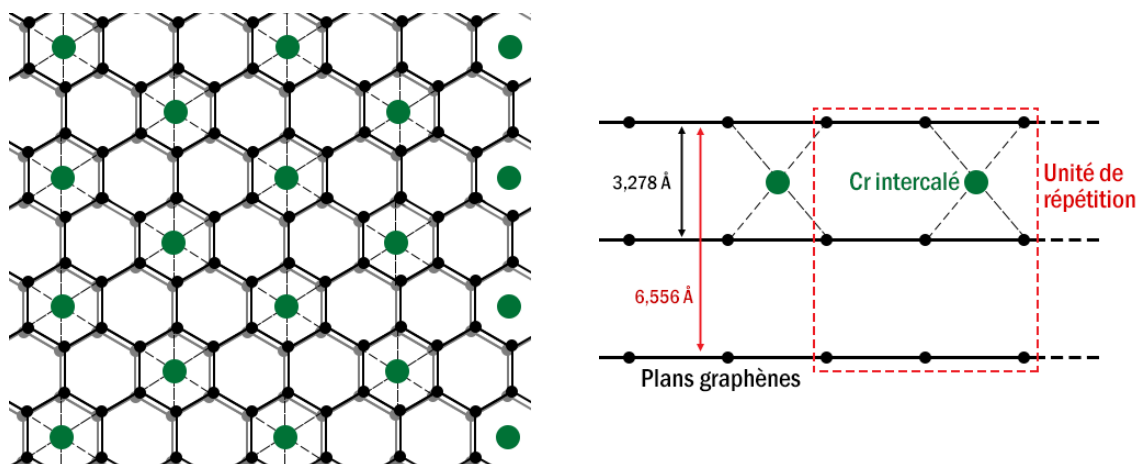


Figure III-5 : Intercalation d'atomes de chrome entre des plans graphène de type 1-12 [109]
Gauche : vue de dessus – Droite : vue de côté

Afin de respecter la structure 1-12 (1 atome de Cr pour 12 atomes de C), la maille cristalline associée doit s'étaler sur 3 plans graphène (en fait 2 si on considère que les plans du haut et du bas contribuent à $\frac{1}{2}$, et que le plan du milieu contribue pour 1). Quoi qu'il en soit, la distance caractéristique est deux fois la distance entre deux plans consécutifs de graphène, soit 6,556 Å d'après [109]. Il vient alors un angle de diffraction de $2\theta = 13,5^\circ$ pour les plans (001) de cette structure, ce qui correspond tout à fait à la première bosse observée sur le diffractogramme en Figure III-4 vers $13,8^\circ$. Cette hypothèse d'insertion de Cr(0) entre les plans de graphène serait aussi cohérente avec l'élargissement dissymétrique de la seconde bosse vers les grands angles, positionnant son maximum vers $28,6^\circ$ au lieu de $26,6^\circ$ dans le graphite, ce qui reflète une contraction de la distance moyenne entre les plans basaux.

En conclusion, le revêtement serait composé de $a\text{-Cr}_x\text{C}_y$ (carbures de chrome amorphes), de C_{libre} (carbone libre) et d'une zone G-Cr-G (Graphene-Cr-Graphene) pouvant constituer une interphase entre les deux premières composantes.

2.3. EPMA

Sur 8 échantillons mesurés en microsonde, pour des conditions expérimentales quelque peu différentes (pression de $1,3 \cdot 10^3$ à $6,7 \cdot 10^3$ Pa, température de 450 à 550 °C, précurseur BBC ou BEBC, concentration de précurseur dans la solution mère de $3,5 \cdot 10^{-2}$ à $3,5 \cdot 10^{-1}$ mol.L⁻¹), les compositions sont remarquablement très proches avec :

Eléments	Cr	C	O
Moyenne (% at.)	63,6	33,1	3,3
Ecart-type (% at.)	1,7	1,7	2,0

2.4. DRXHT

Des analyses par diffraction de rayons X haute température ont été menées sous atmosphère inerte (Ar), c'est-à-dire qu'un substrat de silicium (passivé par une fine couche de nitrure de silicium Si_3N_4) revêtu de carbures de chrome amorphes a été chauffé suivant un cycle thermique tandis que le diffractomètre enregistrerait le signal. L'échantillon est chauffé de 30 à 800 °C avec une rampe de 5 °C/min, avec des diagrammes enregistrés à 30, 500, 550, 570, 580, 590, 600, 610, 620, 630, 640, 650, 660, 670, 680, 700 et 800 °C, puis il refroidit naturellement jusqu'à 30 °C où un dernier spectre est enregistré. Pendant tout ce temps, l'enceinte est balayée par un flux d'argon pour éviter toute contamination à l'oxygène.

L'échantillon choisi pour ce type de mesure correspond aux conditions d'injection en DLI-MOCVD de 500 °C et $6,7 \cdot 10^3$ Pa. Il est amorphe sur toute sa longueur. La superposition des spectres enregistrés à chaque température est présentée en Figure III-6.

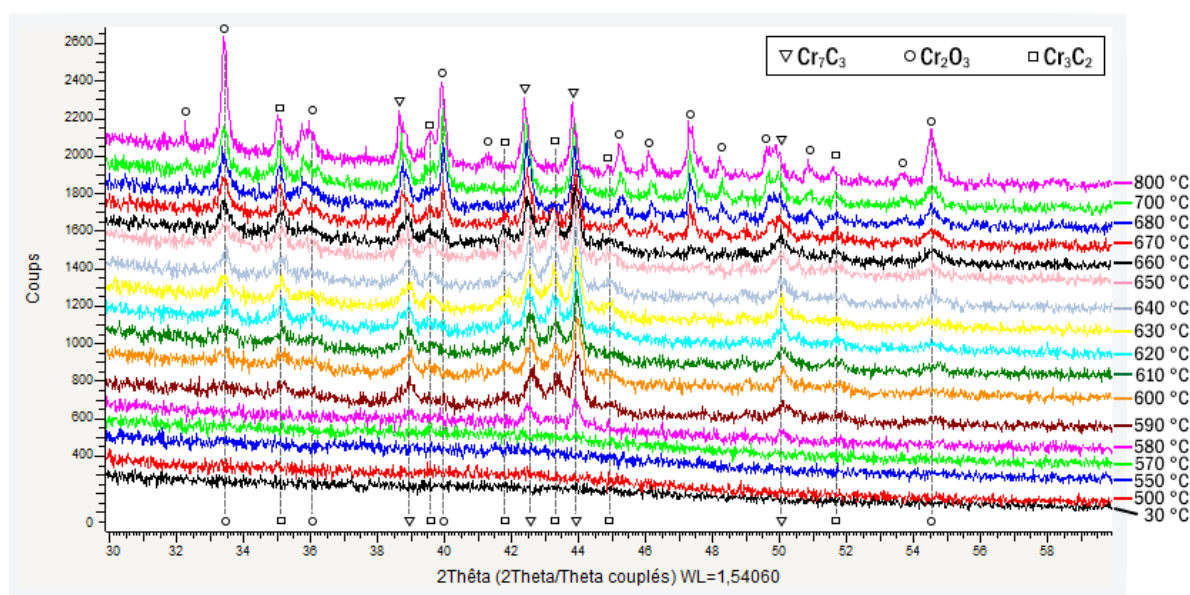
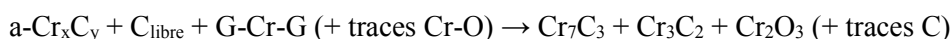


Figure III-6 : Superposition des spectres pour chaque température, de l'échantillon Cr_xC_y amorphe (élaboré à 10 Hz, 500 °C et $6,7 \cdot 10^3$ Pa sur substrat silicium)

Il ressort de l'analyse de ces spectres, que l'échantillon reste amorphe jusqu'à 570 °C, puis Cr_7C_3 cristallise vers 580 °C. Tout de suite après, Cr_3C_2 cristallise vers 590 °C. Ensuite vers les 610 °C, c'est au tour de Cr_2O_3 d'apparaître. Ces trois phases vont subsister jusqu'à 800 °C, avec quand même une tendance à l'augmentation de l'intensité des pics liés à Cr_2O_3 . Notre échantillon contient donc bien après ce traitement un mélange de carbures, Cr_3C_2 et Cr_7C_3 avec une partie d'oxyde de chrome Cr_2O_3 . Il est difficile de déterminer d'où vient cet oxyde. En effet, une certaine partie vient bien de l'oxygène présent dans l'échantillon en lui-même puisque la microsonde révélait 3,4 % at. O, mais l'essentiel vient de la chambre de mesure, dont le balayage en argon fait qu'une pression résiduelle en oxygène est perçue, puisque la quantité de Cr_2O_3 augmente continuellement alors que si l'oxygène ne venait que du revêtement il serait rapidement consommé.

Au final, la DRXHT est le siège de la transformation :



Avec $a\text{-Cr}_x\text{C}_y$ représentant le carbure de chrome amorphe et G-Cr-G les différentes structures résultantes de l'intercalation d'atomes de chrome entre des plans de graphène.

2.5. MET

Les observations faites au MET d'un substrat de zircaloy avec un revêtement de carbures de chrome amorphes a permis de confirmer sa nature amorphe. En fait, le diagramme de diffraction du revêtement donne des anneaux concentriques diffus (cliché en haut à droite de la Figure III-8), ce qui peut s'apparenter à de la nanocristallinité avec un ordre sur quelques nanomètres seulement. Ce phénomène est plus ou moins visible sur le cliché haute résolution présenté en Figure III-7, où des amas de matière sont identifiables sur environ 2 nm.

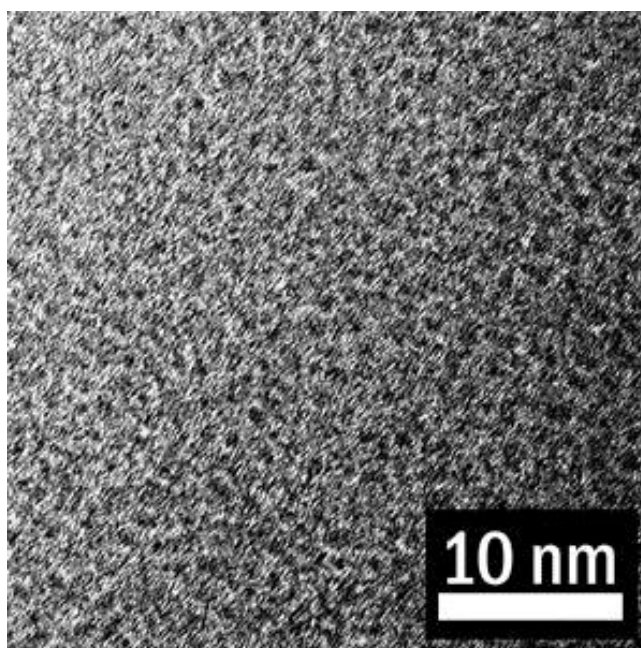


Figure III-7 : Cliché MET haute résolution d'un revêtement Cr_xC_y amorphe sur zircaloy-4 (déposé à 450 °C et $6,7 \cdot 10^3$ Pa)

On peut remarquer qu'une couche d'oxyde de zirconium est présente à l'interface entre le substrat et le revêtement, d'une épaisseur environ de 450 nm. L'analyse quantitative par EDS (couplée au MET) donne environ 40 % at. en oxygène et 60 % at. en zirconium sur cette zone oxydée contre 5 % at. en oxygène et 95 % at. en zirconium sur la zone non oxydée du substrat. Ces résultats ont depuis été confirmés par MEB/EDS, qui révèlent la présence d'une couche d'oxyde à l'interface pour un bon nombre de substrats zircaloy-4 recouverts.

L'hypothèse la plus probable est que cette couche d'oxyde était déjà présente en surface du substrat avant le dépôt, le zircaloy formant à l'air une couche de ZrO_2 naturelle de passivation (comme Al_2O_3 sur Al et Cr_2O_3 sur Cr). De plus la composition élémentaire des revêtements mesurée par microsonde ne donne pas plus d'oxygène que d'habitude, soit environ 3 % at., ce qui n'est pas suffisant pour pouvoir faire croître autant d'oxyde. C'est un phénomène bien connu qui fait l'objet de procédures spéciales de décapage (celle décrite dans la norme ASTM B614 – 16 par exemple ou dans [120]). Les substrats

n'avaient pas subi de nettoyage agressif avant d'être introduits dans le réacteur dans not re c as, uniquement un nettoyage léger (bain à ultrasons avec des trempes successives dans de l'acétone, de l'éthanol et de l'eau distillée.

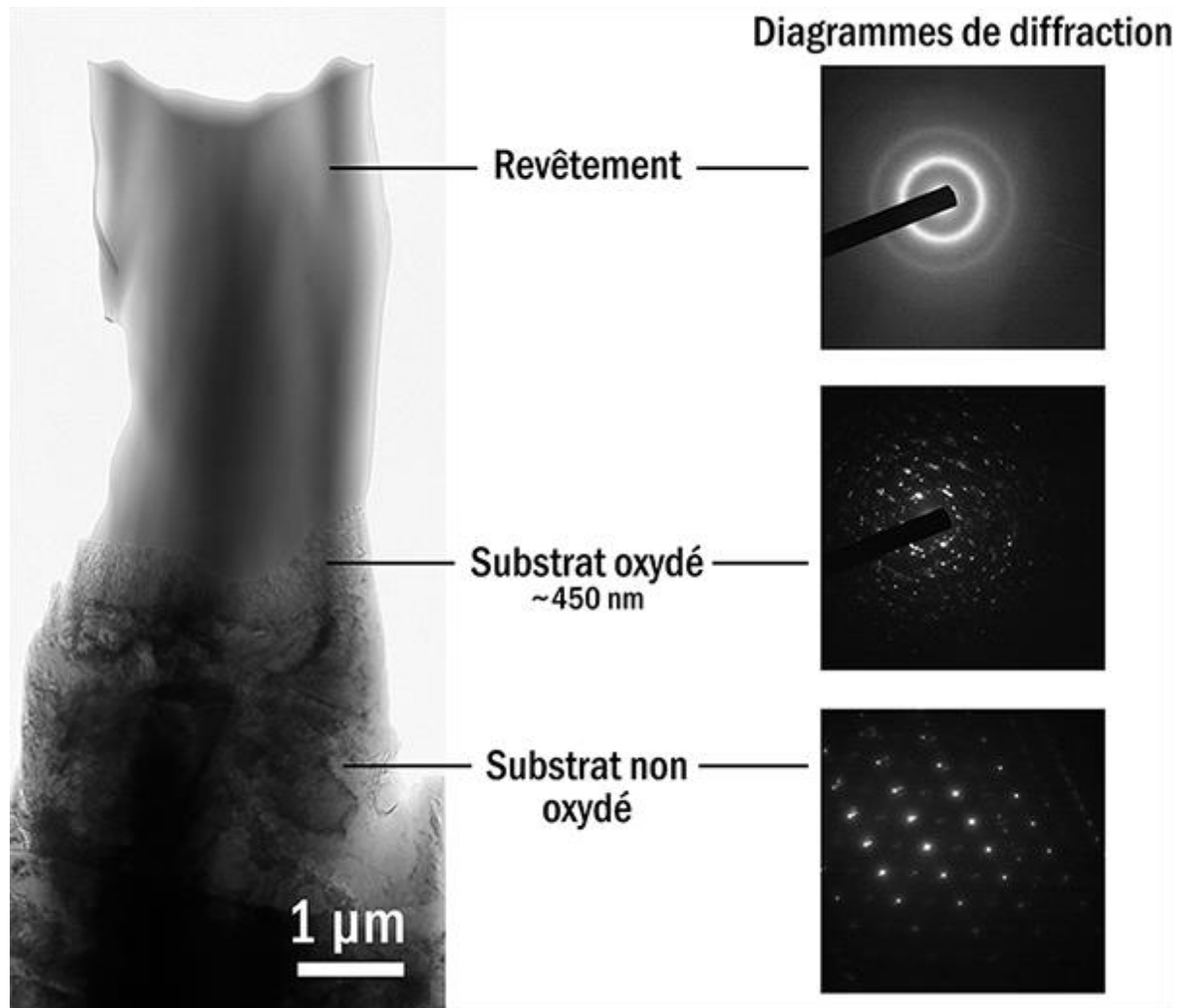


Figure III-8 : Observations MET d'un revêtement en Cr_xC_y amorphe sur zircaloy-4 (déposé à 450 °C et $6,7 \cdot 10^3$ Pa)

2.6. SDL

Un échantillon de même géométrie que ceux ayant servis aux tests d'oxydation au CEA a été analysé par SDL. **Celui-ci n'a donc subi aucun test d'oxydation intensionnel, il a seulement été conservé à l'air et à température ambiante.** Le revêtement déposé sur zircaloy-4 est de type carbures de chrome amorphes d'épaisseur d'environ 4 μm . Le profil élémentaire trouvé par SDL, montré en Figure III-9, confirme les analyses faites avec le MET : la présence d'un taux en oxygène non nul à l'interface entre le substrat et le revêtement est observée, ici vers 4,3 μm de profondeur.

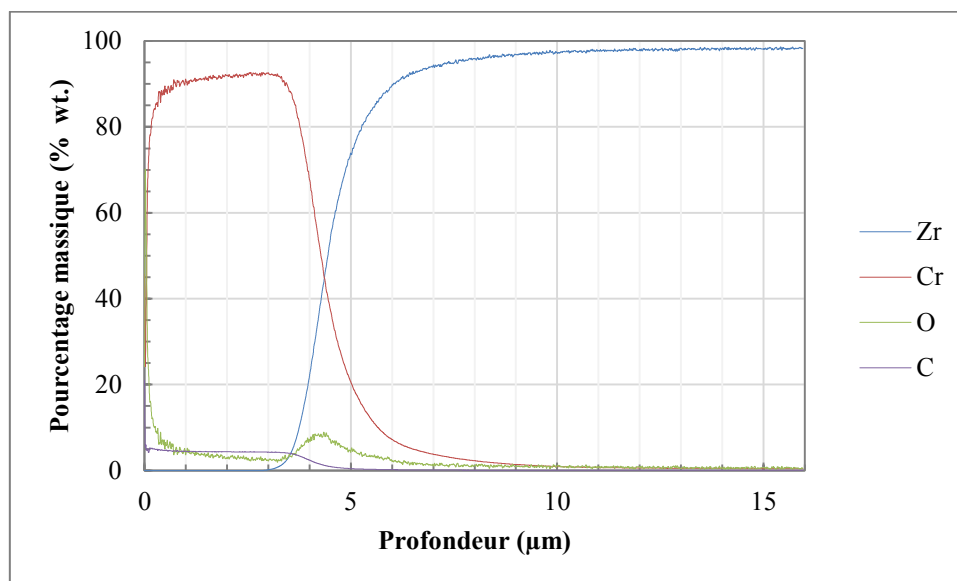


Figure III-9 : Profil élémentaire en profondeur mesuré par SDL d'un substrat en zircaloy-4 revêtu par 4 μm de Cr_xC_y (450 $^{\circ}\text{C}$ et $6,7 \cdot 10^3$ Pa)

Les valeurs moyennes de composition du revêtement trouvées avec cette technique concordent avec celles mesurées par EPMA : environ 90 % wt. de Cr, un peu moins de 6 % wt. de C et quelques % wt. de O. En % at., on retrouve une composition proche de Cr_7C_3 . Par rapport à la microsonde, le carbone est légèrement sous-évalué, à l'inverse de l'oxygène. La composition moyenne trouvée en EPMA pour les revêtements Cr_xC_y serait de 88 % wt. pour le Cr, 10 % wt. en C et 2 % wt. en O. Cependant, la SDL étant destructive, réalisée au CEA à Saclay et un peu longue à mettre en œuvre, un seul échantillon de ce type a été passé.

2.7. XPS

En XPS, les électrons provenant de l'excitation d'un échantillon par les photons X du rayonnement incident sont analysés, et plus particulièrement leur énergie ainsi que le nombre d'électrons ayant la même énergie (qui donne une intensité en coups). Chaque élément analysé par XPS répond différemment, ce n'est pas toujours la même sous-couche électronique que l'on suivra, c'est-à-dire qui sera la plus intense. Pour les revêtements en Cr_xC_y amorphes, les sous-couches électroniques des éléments suivants sont étudiées : Cr $2p_{3/2}$, C 1s et O 1s.

Avant de faire des spectres centrés sur les gammes en énergie qui nous intéressent, un spectre global est toujours enregistré après chaque niveau de décapage. Dès lors que l'on décape, un pic correspondant à l'argon aux alentours de 240 eV est visible. Il s'agit de l'argon qui, en bombardant la surface pour la décaper, s'implante et est ensuite logiquement détecté. Il n'y a en aucun cas de l'argon dans tous les revêtements tels que déposés, il s'agit d'un effet secondaire du décapage. Plusieurs autres effets secondaires peuvent être remarqués dans la littérature, comme la réimplantation en profondeur d'éléments présents en surface de l'échantillon. Ces éléments se retrouvent ainsi à des profondeurs où ils ne devraient pas être détectés et dans des environnements chimiques différents. Parfois, le bombardement aux ions Ar^+ a un effet réducteur, ce qui peut transformer des oxydes présents dans la zone d'analyse.

Les spectres relatifs aux sous-couches électroniques Cr $2p_{3/2}$, C 1s et O 1s sont en Figure III-10. Trois niveaux de décapage sont présentés : 0 s c'est-à-dire sans décapage (en rouge), 70 s (en bleu) et 570 s (en vert). Plusieurs autres temps de décapages ont été réalisés qui ne sont pas présentés ici, à savoir 10 s, 1070 s et 1570 s.

Pour la sous-couche Cr $2p_{3/2}$, à de faibles niveaux de décapage, la contribution majoritaire est de type oxyde (Cr-O) avec plusieurs degrés d'oxydation. Elle regroupe en fait Cr(III) à 575,8 eV, Cr-OH à 576,8 eV et Cr(VI) vers 578-579 eV. Le pic lié au Cr métal (Cr-Cr) ou carbure (Cr-C) à 574 eV n'est que très peu visible. Plus le décapage est long, plus cette tendance s'inverse. Après 570 s et probablement bien avant, la composante Cr-O a quasiment disparu et Cr-Cr/Cr-C à 574 eV devient majoritaire, avec son intensité qui croît de plus en plus. Il n'est pas possible de différencier Cr-Cr de Cr-C, leur position en énergie étant quasiment confondue.

Pour la sous-couche C 1s, trois contributions sont observées pour 0 et 70 s de décapage : principalement du carbone aliphatique (ou libre) à 284,8 eV, puis avec des plus faibles intensités du carbone environné chrome à 282,8 eV et du carbone environné oxygène vers 286 eV. Pour un décapage plus long le C-libre n'est presque plus visible et la composante carbure à 282,8 eV est très largement dominante.

Pour le pic d'oxygène O 1s, le rapport signal sur bruit diminue avec le décapage, ce qui traduit l'affaiblissement des quantités d'oxygène présents dans le revêtement. Pour 0 et 70 s de décapage, deux contributions sont visibles : C-O/O-H (dont H_2O) vers 532 eV et Cr_2O_3 à 530,8 eV. Pour des temps beaucoup plus longs de décapage, il n'y a plus que Cr-O avec un niveau d'oxygène stable.

De ces observations viennent plusieurs conclusions. Premièrement, une couche de contamination est constamment présente en surface du revêtement tel que déposé qui est visible sur les spectres sans décapage, à cause de l'adsorption de plusieurs espèces présentes dans l'atmosphère comme de l'eau (O-H), des hydrocarbures (C libre) ou divers contaminants organiques (C-O). De faibles temps de décapage suffisent à se débarrasser de cette couche. Il vient ensuite une couche de revêtement oxydée naturellement en surface, de par son contact à l'air ambiant, en témoigne la présence non négligeable à

70 s de décapage de Cr environné O. Enfin, la composition finale du revêtement est atteinte entre 70 et 570 s de décapage ionique avec une faible participation de l'oxygène et majoritairement une signature de carbures de chrome (Cr environné C et inversement). L'oxygène présent reflète la contamination résiduelle résultante du procédé CVD, qui se retrouve avec les autres moyens de caractérisations (EDS, EPMA et SDL).

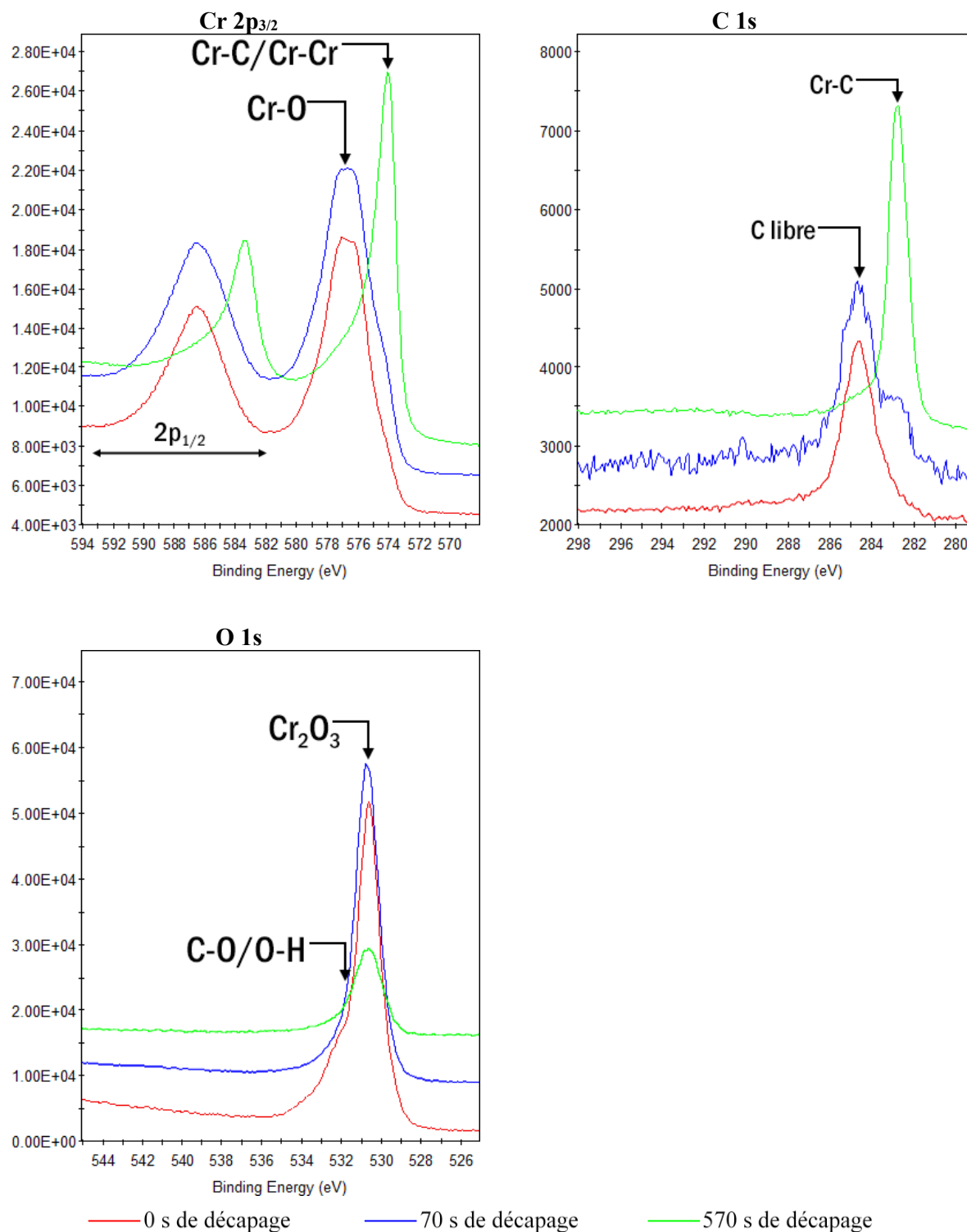


Figure III-10 : XPS, régions en haute résolution des sous-couches Cr 2p_{3/2}, C 1s et O 1s d'un revêtement Cr_xC_y sur substrat silicium (déposé à 450 °C et 6,7*10³ Pa) pour différents temps de décapage - Axes des ordonnées en coups

Une quantification élémentaire a été réalisée à 1570 s de décapage, afin d'être sûr d'avoir traversé la couche de contamination surfacique et la couche de revêtement oxydée. Elle est donnée en Tableau III-2. Cette analyse fournit des résultats cohérents avec la microsonde sachant que le XPS est moins représentatif en volume. Il s'agit d'une analyse très locale et toujours surfacique malgré le décapage. Il convient de préciser que l'échantillon analysé avait été préparé longtemps avant par DLICVD et donc était plus oxydé en surface, d'où les taux d'oxygène un peu plus importants qu'en microsonde (environ 10 contre moins de 5 % at.). Enfin, cette analyse par XPS est aussi cohérente avec elle-même car la contribution de l'oxygène au chrome est d'environ 5 % at., qui ramenée aux 57 % at. de chrome en tout, donne à peu près 10 % at., ce qui reboucle avec le taux d'oxygène mesuré à partir des contributions liées uniquement à l'oxygène. Enfin, précisons qu'après un si long temps de décapage ionique, le principal effet secondaire, déjà observé par ailleurs, est la réimplantation de C-libre dans le volume qui devient alors un carbure. Le taux de C-libre est donc sensiblement sous-évalué dans ces conditions. Retenons toutefois que la présence de C-libre identifié par la DRX est confirmée. De plus, les traces d'oxygène dans les films sont associées au chrome et non pas au carbone, ce qui exclut définitivement la présence de graphite oxyde évoqué en paragraphe 2.2. de ce chapitre.

Tableau III-2 : Quantification élémentaire par XPS d'un revêtement Cr_xC_y amorphe sur substrat silicium après 1570 s de décapage à l'argon

Elément	Contribution	Pourcentage atomique (% at.)
Cr	Cr-C	52
	Cr-O	5
	Total	57
C	Cr-C	31
	C libre	2
	Total	33
O	Cr-O	10
Total	-	100

2.8. Raman

Un exemple de spectre Raman sous irradiation visible entre 200 et 1800 cm^{-1} obtenu sur un revêtement de carbures de chrome amorphes non recyclés est présenté en Figure III-11. Deux zones peuvent être distinguées : de 200 à 1000 cm^{-1} et de 1000 à 1800 cm^{-1} . La première zone, de 200 à 1000 cm^{-1} contient plusieurs pics caractéristiques d'oxydes de chrome, comme Cr_2O_3 à 310, 540 et 610 cm^{-1} [121] ou encore CrO_2 à 450 et 705 cm^{-1} [122, 123]. Les liaisons Cr-C ne laissent aucune signature directement visible dans cette zone, ni Cr-Cr, comme cela avait été trouvé dans plusieurs travaux sur des revêtements à base de chrome [96, 124-126]. La littérature étudiant des carbures de chrome par spectroscopie Raman ne fait souvent état que de la deuxième zone entre 1000 et 1800 cm^{-1} . Le substrat en silicium, ainsi que la couche de Si_3N_4 présente à l'extrême surface du substrat ne sont pas visibles, preuve que la profondeur analysée est nettement plus petite que les 4 μm d'épaisseur du dépôt.

De plus, la largeur importante des pics sur le spectre est due au désordre de la matière dans le revêtement. Moins une phase comporte d'ordre à grande distance, plus ses pics seront larges [127, 128], en particulier pour la bande G vers 1600 cm^{-1} [129], ce qui est le cas ici. La perte d'ordre peut être due au caractère amorphe des phases ou à l'introduction de défauts dans le revêtement (stœchiométriques par exemple) [121]. L'observation de phases cristallines en Raman conduit en général à des pics étroits. Les pics très fins qui pourraient être visibles sur nos spectres ne sont pas relatifs à des phases cristallines, il s'agit d'artefacts liés à l'acquisition.

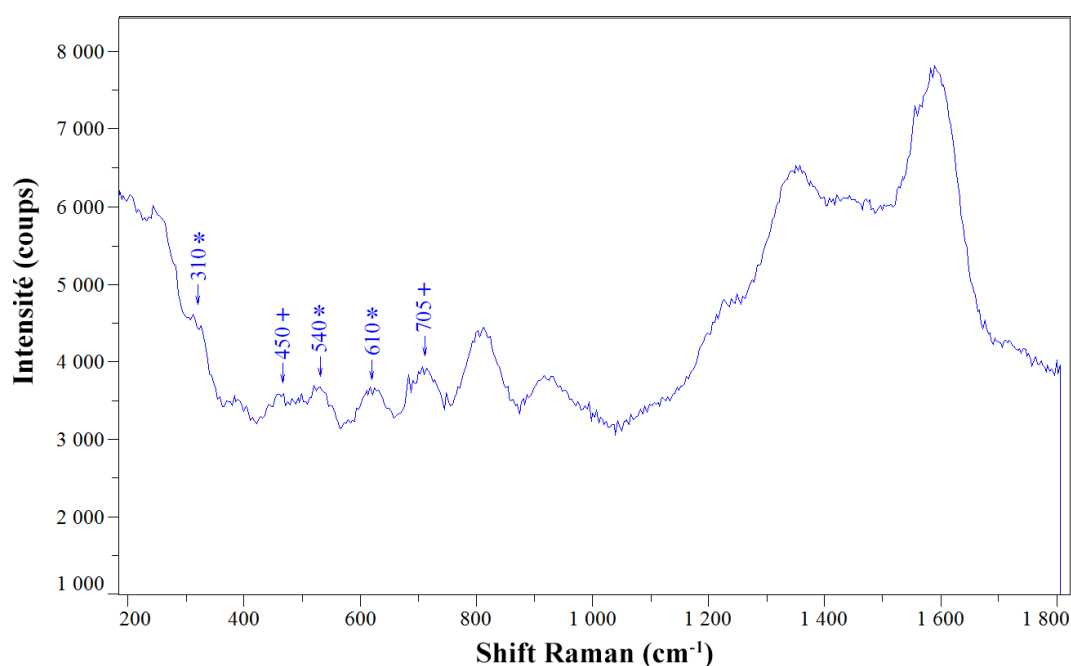


Figure III-11 : Spectre Raman d'un revêtement Cr_xC_y ($4\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur) non recyclé sur un substrat silicium (déposé à $450\text{ }^\circ\text{C}$ et $6,7 \cdot 10^3\text{ Pa}$) - Spectre complet entre 200 et 1800 cm^{-1} (identification des phases avec * : Cr_2O_3 ; + : CrO_2)

La deuxième zone du spectre, de 1000 à 1800 cm^{-1} est présentée en Figure III-12. Elle regroupe les bandes les plus intenses du domaine spectral analysé. Une déconvolution du signal en quatre pics est proposée. Les bandes D (vers 1340 cm^{-1}) et G (vers 1590 cm^{-1}) témoignent des liaisons C-C et des atomes de carbone hybridés sp^2 [129, 130] présents dans les revêtements de carbures de chrome. La bande D (pour désordre) est caractéristique uniquement des cycles benzéniques dans des films de carbone amorphe [131] et serait plus précisément lié aux vibrations d'élongation alternatives dans les cycles benzéniques (« breathing mode ») [129, 131]. Il est reporté que l'absence de cycles benzéniques entraîne l'absence de la bande D [132-134], ce qui ne se voit pas ici.

La bande G (pour graphite) est due à l'élongation des liaisons des atomes de carbone sp^2 à la fois dans les cycles benzéniques et les chaînes carbonées [129]. Une largeur à mi-hauteur (FWHM_G pour Full Width at Half Maximum) de la bande G de plus de 100 cm^{-1} , qui se trouve être environ la valeur de FWHM_G dans notre cas, indique la présence d'agrégats de carbone aromatique inférieurs à $1\text{-}2\text{ nm}$ en taille dans le plan basal [129]. De plus, une largeur FWHM de la bande G d'environ 100 cm^{-1} est aussi caractéristique de carbone amorphe non hydrogéné (a-C) de densité $2,2\text{ g.cm}^{-3}$, à comparer à $1,5\text{-}1,9\text{ g.cm}^{-3}$ pour du carbone amorphe hydrogéné (a-C:H) [135]. Ces deux remarques révèlent le caractère nanocristallin du C-libre dans nos revêtements et une déshydrogénation presque totale conduisant à une densité de cette composante assez élevée.

Les deux bandes visibles à 1220 et 1460 cm^{-1} sont assignées à une phase de trans-polyacétylène, une chaîne polymérique carbonée $-(\text{C}_2\text{H}_2)_n-$ où le carbone est en configuration sp^2 . La majorité des auteurs reporte leur présence autour de 1150 et 1480 cm^{-1} [126, 129, 130, 136, 137]. Cependant, suivant la longueur d'onde excitatrice du laser utilisé en Raman, la première bande est détectée entre 1100 et 1220 cm^{-1} et la deuxième entre 1450 et 1550 cm^{-1} . La molécule de trans-polyacétylène serait sollicitée avec l'élongation des doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$ (chaîne d'atomes de carbone en hybridation sp^2) et sur le balancement symétrique (« wagging mode ») des liaisons $\text{C}-\text{H}$ [137]. Ces fragments moléculaires doivent être présents dans le revêtement avec des longueurs de chaîne polymérique différentes. Il semble probable qu'ils proviennent de la décomposition des ligands arènes du précurseur, après l'ouverture et la recombinaison de plusieurs cycles benzéniques. Ils pourraient ainsi associer entre eux des plans de graphène pour interconnecter un réseau désordonné tridimensionnel (3D).

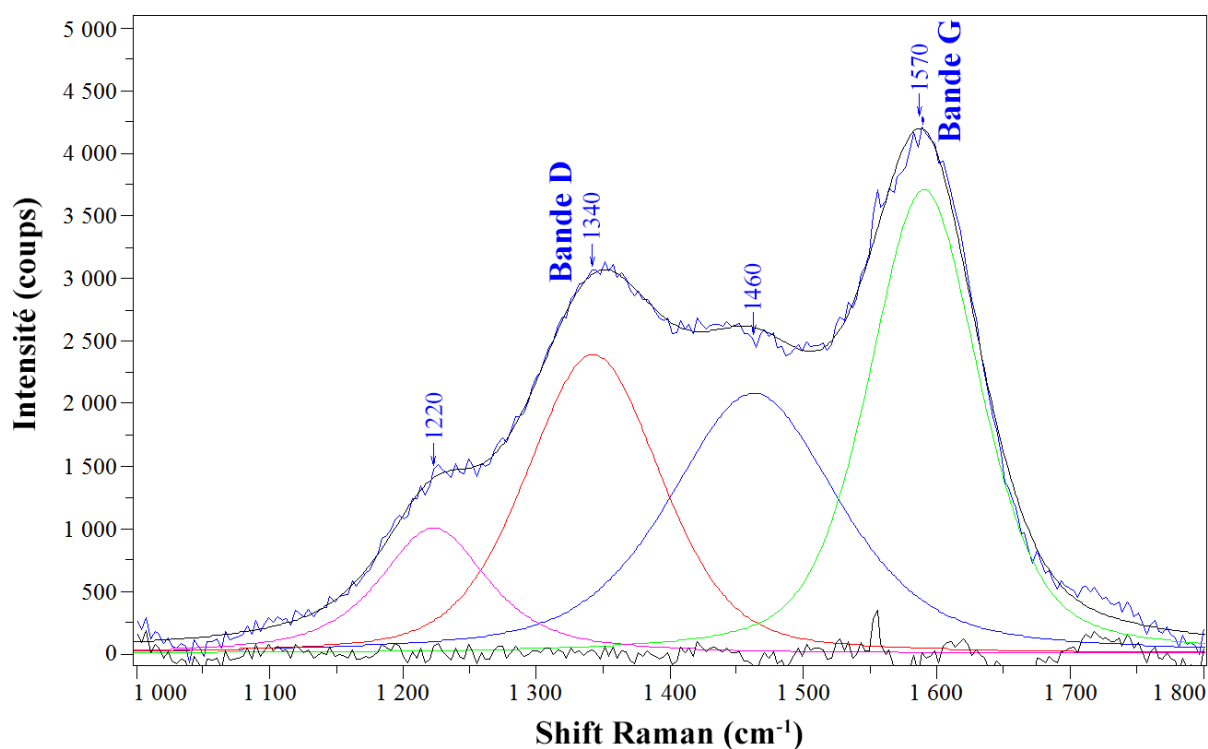


Figure III-12 : Spectre Raman d'un revêtement Cr_xC_y (4 μm d'épaisseur) non recyclé sur un substrat silicium (déposé à 450 °C et $6,7 \cdot 10^3$ Pa) - Spectre entre 1000 et 1800 cm^{-1} (soustraction du fond continu) déconvolution, somme des pics déconvolués et différence entre la somme et la mesure

La présence éventuelle de C sp^3 attendue dans des films de diamant nanocristallin à 1180 cm^{-1} et à 1332 cm^{-1} dans le diamant cubique, ainsi qu'à environ 1500 cm^{-1} dans des films DLC (C sp^3 désordonné) [135] n'est pas complètement écartée en raison des recouvrements avec les bandes larges observées respectivement à 1220 cm^{-1} et 1460 cm^{-1} . La confirmation ou non de la présence de C sp^3 aurait nécessité des analyses Raman avec un laser UV (pour rechercher la bande T due aux liaisons $\text{C}-\text{C sp}^3$ vers 1060 cm^{-1}) que nous n'avions pas à notre disposition ou de la RMN du solide.

Il faut remarquer que les liaisons $\text{C}-\text{C}$ ne laissent presque pas de signature en XPS pour des temps de décapage longs pour lesquels la composition optimale du revêtement est supposée atteinte (affranchissement de la couche de pollution atmosphérique et de la couche de revêtement oxydée en surface), ce qui est en contradiction avec les analyses DRX et Raman qui confirment la présence de

C-libre (graphitique). Il est donc très vraisemblable que l'effet secondaire bien connu en XPS consistant à réimplanter des éléments arrachés par le faisceau d'ions Ar^+ se produise. L'hypothèse est que le carbone libre présent dans le revêtement se fait arracher par le faisceau puis se retrouve réimplanté dans le revêtement, mais sous forme carbure, le rendant de ce fait indétectable sous sa forme initiale. Ceci est d'autant plus probable que la tension accélératrice du faisceau Ar^+ était importante, avec 2 keV. Un décapage plus doux aurait été nécessaire pour que le carbone libre soit observable.

Les résultats trouvés avec le Raman sont cohérents avec ceux de DRX, où une signature attribuée à des plans de carbone graphitique et une autre à l'insertion d'atomes de chrome entre des plans graphitiques avait été identifiée. Outre une oxydation superficielle, le Raman a permis de confirmer la présence d'agrégats de carbone aromatique, soit des fragments de plans graphitiques (du graphite nanocristallin). Du carbone amorphe, donc encore plus désordonné est présent en partie sous forme de trans-polyacétyle. Ce dernier constituant pourrait associer des domaines graphitiques en un réseau 3D désordonné qui globalement rigidifierait les agrégats de C-libre. Les variétés allotropiques du C sont particulièrement nombreuses et très diversifiées, et des travaux récents rapportent même la viabilité de carbone 3D avec une configuration entièrement sp^2 , caractéristique pouvant conduire à des carbones super durs [138]. L'idée avancée à partir des résultats de DRX de l'intercalation de Cr atomique entre des plans graphène ne peut être confirmée à ce stade par le Raman. Pourtant, des réactions de complexations η^6 du Cr avec différentes formes de graphène, graphite et nanotube de carbone (NTC) ont été démontrées et elles conduisent à un fort accroissement de la bande D sur les spectres Raman [114]. Cette hypothèse ne peut donc pas être écartée mais elle est occultée par les autres contributions à cette bande D évoquée ci-dessus.

2.9. RBS

Des analyses par rétrodiffusion de Rutherford (ou RBS en anglais, pour Rutherford Backscattering Spectrometry) ont été réalisées sur des revêtements Cr_xC_y amorphe et cristallin, Cr_xC_y recyclé et $\text{Cr}(\text{S})$, tous déposés sur des substrats en silicium dont l'extrême surface est nitrurée pour constituer une barrière de diffusion. A la suite de l'enregistrement des spectres RBS, il est possible de calculer la densité atomique puis la masse volumique des revêtements. C'est dans cet objectif qu'ont été faites ces analyses car un revêtement de protection de type barrière est a priori d'autant plus performant qu'il est dense. Ces calculs nécessitent de connaître la composition et l'épaisseur de chaque revêtement, mais surtout de faire l'hypothèse que ces valeurs sont constantes sur tout l'échantillon, ce qui est très discutable pour l'épaisseur en considérant les effets de bord et la tendance générale de diminution de l'épaisseur du revêtement le long du réacteur. Les résultats sont présentés dans le Tableau III-3. Les valeurs de densité sont accompagnées d'une erreur relative, estimée avec une variation possible sur la composition de 2 % at. et sur l'épaisseur de 100 nm. C'est l'incertitude sur l'épaisseur qui contribue le plus à l'erreur relative.

Tableau III-3 : Récapitulatif des résultats mesurés par RBS (masse volumique) sur des revêtements base Cr déposés sur substrat silicium

Revêtement	Précurseur	Température de dépôt (°C)	Cristallinité	Composition EPMA	Masse volumique (g.cm ⁻³)
Cr_xC_y	BBC	450	amorphe	$\text{Cr}_{0,62}\text{C}_{0,34}\text{O}_{0,04}$	$4,9 \pm 1,1$
Cr_xC_y recyclé	BEBC recyclé	450	amorphe	$\text{Cr}_{0,64}\text{C}_{0,31}\text{O}_{0,05}$	$5,4 \pm 0,7$
Cr_xC_y	BBC	500	amorphe	$\text{Cr}_{0,62}\text{C}_{0,34}\text{O}_{0,04}$	$6,6 \pm 0,6$
Cr_xC_y	BBC	550	cristallin	$\text{Cr}_{0,64}\text{C}_{0,33}\text{O}_{0,03}$	$5,1 \pm 0,6$
$\text{Cr}(\text{S})$ dense	BEBC + $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$	400	cristallin	$\text{Cr}_{0,92}\text{C}_{0,04}\text{O}_{0,03}\text{S}_{0,01}$	$7,7 \pm 0,6$

Malgré les incertitudes sur la masse volumique qui ne permettent pas de discuter précisément de chaque échantillon, une comparaison peut être faite avec les valeurs mesurées pour des matériaux massifs. En moyenne, pour les carbures de chrome (Cr_3C_2 et Cr_7C_3), la densité vaut $6,8 \text{ g.cm}^{-3}$ [139-142] et celle du chrome métallique est légèrement plus élevée avec $7,2 \text{ g.cm}^{-3}$ [141, 142]. Nos valeurs sont de $5,5 \text{ g.cm}^{-3}$ en moyenne pour Cr_xC_y et de $7,7 \text{ g.cm}^{-3}$ pour $\text{Cr}(\text{S})$. Elles respectent la hiérarchie des valeurs pour les massifs. En général, les masses volumiques de revêtements obtenus par CVD ou PVD ne sont jamais aussi importantes que pour les matériaux massifs car il y a toujours un nombre important de défauts introduits pendant la croissance, à toutes les échelles (comme de la porosité ou des défauts cristallins par exemple).

2.10. AFM

Les états de surface de deux échantillons ont été comparés par AFM. Le premier est un substrat de silicium nu (qui est en fait nitruré en surface) et le deuxième est un substrat de silicium identique sur lequel a été déposé un revêtement Cr_xC_y amorphe d'environ $2\text{ }\mu\text{m}$ à l'aide d'une solution de BEBC et de toluène. La visualisation des états de surface de ces deux échantillons est présentée en Figure III-13. Les clichés montrent très clairement, sur une zone de $10\text{ }\mu\text{m}^2$, la croissance d'un revêtement qui a une faible rugosité à l'exception de quelques dômes qui avaient déjà pu être observés au MEB (paragraphe A.2.1. de ce chapitre). La rugosité moyenne quadratique de la surface passe de $1,7 \pm 0,1\text{ nm}$ pour l'échantillon nu à $16,1 \pm 0,8\text{ nm}$ pour l'échantillon revêtu. Ce type de revêtement se révèle donc être un bon candidat pour obtenir des surfaces lisses et couvrir des substrats de façon conforme car il ne crée pas d'irrégularités de surface très importantes pouvant compromettre la couverture.

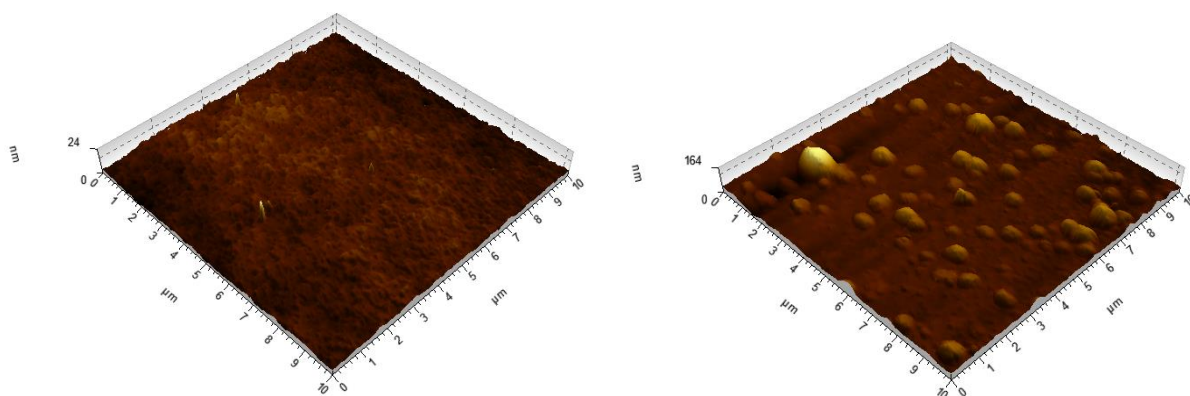


Figure III-13 : Visualisation par AFM de l'état de surface d'un substrat en silicium dont l'extrême surface est nitrurée avec un substrat en silicium similaire recouvert par environ $2\text{ }\mu\text{m}$ de Cr_xC_y (à $450\text{ }^\circ\text{C}$ et $6,7 \cdot 10^3\text{ Pa}$, précurseur BEBC)
Echelle en altitude : 24 nm à gauche et 164 nm à droite

2.11. Corrosion

Des tests de résistance à la corrosion, consistant à vaporiser un brouillard salin ainsi qu'à introduire des vapeurs de dioxyde de soufre, le tout dans une chambre dont la température est maintenue à $35\text{ }^\circ\text{C}$, ont été menés suivant la norme ASTM G85-11 Annexe 4. Ces essais ont été conduits par une entreprise américaine¹ et sont souvent utilisés pour des applications dans l'aéronautique ou l'automobile, l'atmosphère utilisée dans le test simulant de la pollution atmosphérique. Des substrats en Inconel A-286 (Incoloy® alloy A-286 de chez Special Metals) ont été revêtus pour l'occasion par un dépôt amorphe Cr_xC_y suivant des épaisseurs allant de 10 à $40\text{ }\mu\text{m}$. Les revêtements en Cr_xC_y ont été testés dans l'optique de remplacer le cadmium actuellement utilisé pour ses résistances à l'usure abrasive et à la corrosion. L'Inconel A-286 est un alliage Fe-Ni-Cr avec ajout de Ti et Mo principalement. Les substrats sont des plots cylindriques d'environ 13 mm de diamètre et 9 mm de hauteur.

¹ IBC Coatings Technologies (902 Hendricks Dr. Lebanon, IN 46052, USA)

Après avoir passé 423 h dans l'enceinte du test, les échantillons ont été sortis. Sur quelques-uns a été constatée une perte d'adhérence du revêtement sur l'arête circulaire entre les faces supérieure et latérale. Mis à part ce défaut, tous les échantillons ont passé le test.



Figure III-14 : Comparaison entre un plot montrant la décohésion du revêtement en Cr_xC_y amorphe au niveau de l'arête supérieure repérée par une flèche et un autre plot sain (revêtements déposés à 450 °C et $6,7 \cdot 10^3$ Pa)

De manière générale, les analyses MEB et EDS ont révélé la présence de traînées sur toutes les faces supérieures des échantillons revêtus. Ces zones sont riches en S, en Na et en Cl, en plus des éléments retrouvés habituellement dans les revêtements (Cr, C et O, le revêtement étant trop épais ici pour voir du substrat). Les clichés de la Figure III-15 montrent un exemple des zones, le cliché de droite étant un agrandissement d'une partie du cliché de gauche. L'atmosphère corrosive constituée de brouillard salin ($\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$) et de vapeurs de SO_2 a semble-t-il condensée et stagnée sur la face supérieure des éprouvettes, polluant leur surface, tout comme sur la face latérale près de la base des éprouvettes, ce que montrent les dégâts visibles à cet endroit en Figure III-14.

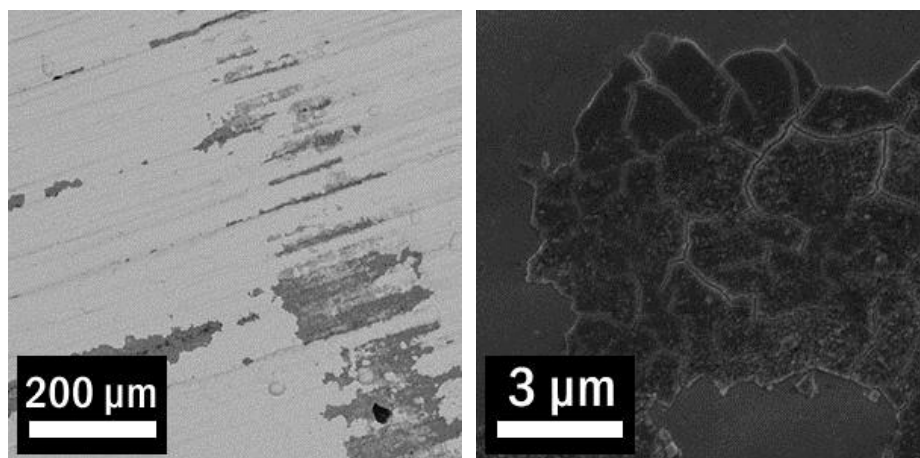


Figure III-15 : Echantillons en Inconel A-286 revêtus par Cr_xC_y amorphe (déposé à 450 °C et $6,7 \cdot 10^3$ Pa) après 423 h passées dans le test de corrosion - Vues de dessus du revêtement avec des zones polluées de S, Na et Cl (zones gris foncé sur le cliché de gauche et zone écaillée sur celui de droite)

De plus, le phénomène de décohésion du revêtement sur les arêtes de certains échantillons est bien visible (voir le cliché de droite de la Figure III-16). Cependant, celui-ci ne concerne pas forcément les éprouvettes ayant les revêtements les plus fins. Un exemple est donné en Figure III-16 avec un revêtement d'environ 25 μm qui est attaqué alors qu'un autre de 15 μm ne l'est pas. Le revêtement est aminci au niveau de l'arête comme s'il avait été rongé. Le substrat est à son tour attaqué et disparaît avec un front de progression en demi-cercle. L'atmosphère corrosive a donc réussi à mettre à nu le substrat et à l'attaquer au niveau de l'arête, qui constitue néanmoins, de par sa géométrie, un point bien connu de la faiblesse des éprouvettes (zones de contraintes spécifiques ou exposition accrue à l'atmosphère corrosive par exemple).

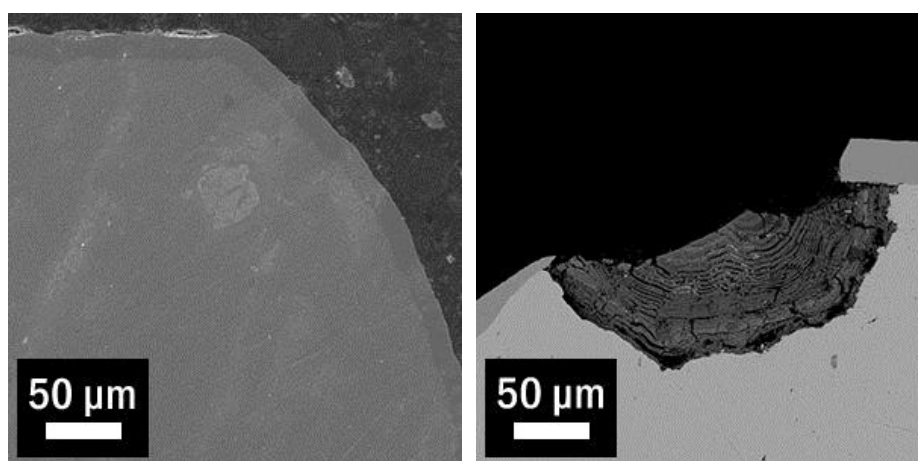


Figure III-16 : Echantillons en Inconel A-286 revêtus par Cr_xC_y amorphe après 423 h passées dans le test de corrosion
Comparaison des vues en coupe d'une arête d'un échantillon sain et d'un échantillon attaqué

Des analyses par DRX ont permis d'identifier des phases cristallisées correspondantes au substrat mis à nu et attaqué, telles que des sulfures dont il est compliqué de déterminer s'il s'agit de sulfures de titane, nickel ou fer, ces composés ayant plus ou moins la même structure cristalline.

En conclusion, si l'on considère uniquement le comportement des faces supérieures des échantillons comme représentatif du couple revêtement/substrat, les revêtements de Cr_xC_y dans la gamme d'épaisseur de 10 à 40 μm peuvent être qualifiés de résistants à l'atmosphère corrosive constituée de brouillard salin et de vapeurs de SO_2 , le tout à 35 °C.

C. Carbures de chrome amorphes recyclés

Etudier la recyclabilité en boucle du précurseur revient, dans un premier temps, à récupérer par piégeage cryogénique les espèces brutes qui sortent du réacteur lors du procédé CVD pour les réinjecter directement avec ce même procédé. L'objectif est de démontrer la recyclabilité du précurseur ainsi que de prouver la bonne qualité du revêtement obtenu avec la solution issue du recyclage. Un schéma de principe est montré en Figure III-17.

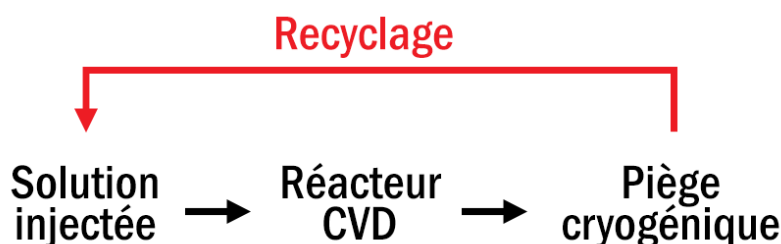


Figure III-17 : Schématisation du recyclage

Pendant le dépôt, il est possible d'utiliser un piège cryogénique pouvant descendre jusqu'à la température de l'azote liquide pour capturer le précurseur et le solvant non consommés, mélangés aux sous-produits de la réaction CVD, tous de la même famille que le solvant (hydrocarbures aromatiques ; les hydrocarbures aliphatiques légers n'étant pratiquement pas piégés car beaucoup plus volatils) (voir le Tableau III-4 ci-dessous). Ce piégeage peut se faire à des fins d'échantillonnage pour effectuer des analyses ultérieures (diagnostic ex situ). Il peut surtout se faire durant toute une expérience de dépôt pour une réutilisation de la solution fille piégée dans une seconde expérience (fonctionnement en batch), ou mieux, en automatisant un système en boucle fermée.

Tableau III-4 : Comparaison de la volatilité des sous-produits pour un piégeage cryogénique sélectif

Produit	Température de fusion (°C)	Température d'ébullition à P _{atm} (°C)
BBC (précurseur)	260	*
BEBC (précurseur)	*	140
Ethylbenzène (ligand)	-95,0	136,2
Toluène (solvant)	-95,0	110,6
Ethylène (sous-produit léger)	-169,2	-103,9
Butadiène (sous-produit léger)	-109,0	-4,4
Acétylène (sous-produit léger) [143, 144]	-84,0	*
Diacétylène (sous-produit léger) [144]	-36,0	10,3
Indène C ₉ H ₈ (sous-produit) [143]	-1,7	182,6
Naphtalène C ₁₀ H ₈ (sous-produit) [143]	80,2	218,0
N ₂ (gaz vecteur)	-210,0	195,8

* Données non disponibles

1. Recyclage dans un mode de dépôt en batch

Le piège consiste en une pièce de verrerie forçant le passage de la phase gazeuse à travers une conduite suffisamment refroidie pour y faire condenser le précurseur, des sous-produits de la réaction CVD qui sont tous des hydrocarbures et du solvant hydrocarboné. La quantité de précurseur piégée étant plus faible que celle nécessaire à faire une expérience de dépôt, il faut dans la configuration actuelle piéger le précurseur pendant au moins deux expériences CVD pour avoir suffisamment de solutions filles pour faire un nouveau dépôt de plus de 1 μm .

Après avoir été piégée, la solution de précurseur est isolée dans un réservoir mis sous pression d'argon, auquel on ajoute ensuite les solutions de précurseur venant d'autres expériences de dépôt. Ces solutions filles se conservent typiquement à l'abri de l'air, de la lumière et au réfrigérateur, et elles peuvent être mélangées pour faire une nouvelle solution mère. Une fois que la quantité de précurseur nécessaire est approximativement atteinte dans cette nouvelle solution mère, une très faible quantité peut être prélevée pour des analyses quantitatives afin de connaître plus précisément la concentration en précurseur. Ensuite, le réservoir est directement connecté au panneau d'injection pour une future expérience aux côtés d'un réservoir de solvant pur pour nettoyer le réacteur en fin d'expérience. La procédure de dépôt est alors la même que ci-dessus.

L'avantage de cette méthode en boucle ouverte est de minimiser la perte de précurseur organométallique ce qui améliore l'impact environnemental et diminue globalement le coût du procédé DLICVD.

2. Recyclage en boucle : mode de dépôt en continu

Une variante particulièrement importante, originale et inventive de ce procédé serait d'utiliser en boucle la solution piégée ce qui permet d'augmenter grandement le rendement du procédé presque jusqu'à 100 %. Outre l'amélioration de l'impact environnemental résultant d'un rejet zéro d'organométalliques, cela diminue le coût du procédé puisque le précurseur contribue de façon significative au coût global. Cela permet également d'envisager du dépôt quasi en continu pour atteindre de fortes épaisseurs de revêtement.

La chaîne de fonctionnement a été schématisée. Ce mode de fonctionnement est rendu possible grâce à plusieurs points essentiels de ce procédé :

1. Le précurseur utilisé est un métal de transition au degré d'oxydation zéro complexé à des ligands aromatiques. Il se décompose thermiquement sans réaction complexe par exemple d'oxydo-réduction puisqu'il a déjà le même degré d'oxydation que dans le revêtement que l'on dépose (les carbures de chromes étant des carbures d'insertion, le chrome a le degré d'oxydation zéro).
2. Ce type de décomposition libère les ligands aromatiques qui sont des molécules de solvant aromatique de la même famille que le solvant utilisé pour ajuster la composition de la solution injectée. Evidemment, le solvant de dilution a volontairement été choisi dans cet objectif.
3. Les effluents piégés en sortie de réacteur à basse température sont donc un mélange de précurseur non consommé (**vérifié expérimentalement**), de solvant de la solution mère qui n'a pas été pyrolysé (**vérifié expérimentalement**) et des ligands libres. C'est donc une solution fille caractérisée par un rapport précurseur/solvant plus faible que la solution mère quasiment sans autre source organométallique susceptible d'affecter un mécanisme de dépôt.

4. Les caractéristiques chimique, structurale et les propriétés des revêtements déposés ne dépendent pas de la composition précurseur/solvant de la solution mère injectée (**vérifié expérimentalement**).
5. Les caractéristiques chimique, structurale et les propriétés des revêtements déposés ne dépendent pratiquement pas de la nature du bis(arène)chrome de la solution mère injectée (vérifié expérimentalement en MOCVD avec le bis(cumène)chrome $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{iPr})_2$ et le BBC, et en DLI-MOCVD avec le BBC et le BEBC, ce dernier étant lui-même un mélange).
6. La solution fille piégée peut être extraite du piège cryogénique en continu car ce sont des espèces condensées de faible volatilité.
7. La solution fille piégée peut s'analyser simplement par colorimétrie à l'aide d'un spectrophotomètre pour déterminer la concentration en précurseur. Un dispositif en ligne peut être conçu.
8. Cette concentration en précurseur peut être réajustée à une valeur désirée par simple ajout de précurseur pur si on veut l'augmenter.
9. Les étapes 5 à 7 peuvent être pilotées par un système automatique pour assurer une boucle de circulation.

Ce type de recyclage en boucle fermée n'a pas pu être testé dans le cadre de cette thèse par manque de temps et parce qu'aucun réacteur ne dispose pour l'instant d'un tel système de recyclage (un prototype est en construction). Le recyclage fonctionnant toutefois en boucle ouverte, ce devrait aussi être le cas en boucle fermée.

3. Caractéristiques des revêtements Cr_xC_y amorphes recyclés

3.1. MEB

Les microstructures obtenues sont similaires lors des observations au MEB par rapport à un revêtement élaboré à partir d'une solution de précurseur et de solvant neuve. Le revêtement est dense, compact et homogène en épaisseur sur toute la surface de l'échantillon, comme montré en Figure III-18. L'interface avec le substrat Si est bien délimitée. De plus, en vue de dessus (voir aussi Figure III-18), ils ont le même aspect lisse avec la présence de quelques dômes ainsi que des éléments de pollution de surface.

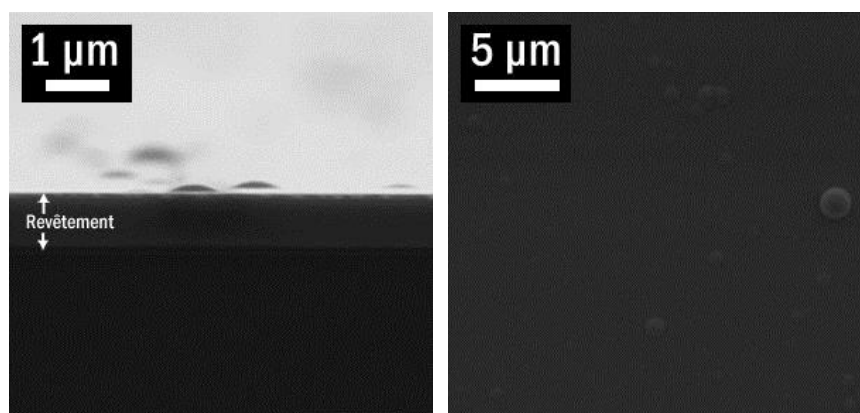


Figure III-18 : Vues en coupe (gauche) et de dessus (à droite) d'un revêtement Cr_xC_y amorphe déposé avec une solution recyclée de précurseur et de solvant (450 °C et $6,7 \cdot 10^3$ Pa)

Les épaisseurs maximales atteintes avec le précurseur neuf sont significativement plus grandes que celles avec le précurseur recyclé car la concentration de la solution recyclée est plus faible. Beaucoup de précurseur étant consommé dans le réacteur, uniquement une petite partie est récupérée grâce au piège.

3.2. DRX

L'analyse par DRX donne toujours des revêtements amorphes, caractérisés par les mêmes trois bosses larges que pour Cr_xC_y non recyclés. Elles sont centrées autour de $2\theta = 13,8^\circ$, $28,6^\circ$ et $42,5^\circ$.

3.3. EPMA

La composition moyenne mesurée par microsonde est très proche de celle des revêtements en carbures de chrome amorphes non recyclés. L'écart est essentiellement attribué à la pollution en oxygène qui est un peu plus importante, avec 5 % at. au lieu de 3 % at. environ. Ce n'est pas très surprenant, en considérant le fait que la solution de précurseur et de solvant recyclés est recueillie à la sortie de réacteur puis stockée dans un réservoir au réfrigérateur. Ce réservoir est lui-même mis sous pression d'argon mais est cependant ouvert plusieurs fois pour le remplir à nouveau. Il y a donc plusieurs occasions possibles pour l'oxygène de venir légèrement polluer la solution et ensuite le dépôt. Ce n'est pas un problème de fuites dans le réacteur CVD puisque plusieurs dépôts faits autour de ceux avec la solution recyclée ne montrent pas de taux plus important en oxygène.

La composition moyenne des revêtements recyclés est la suivante :

Eléments	Cr	C	O
Moyenne (% at.)	64,2	30,6	5,2
Ecart-type (% at.)	0,2	0,2	0,3

3.4. XPS

Les environnements chimiques de chaque élément constituant un revêtement de Cr_xC_y , élaboré à partir d'une solution recyclée de précurseur et de solvant, déposé sur silicium ont pu être caractérisés par XPS. Plusieurs temps de décapage ont été appliqués : 0 s, 20 s, 120 s, 420 s, 1620 s et 2120 s. La Figure III-19 regroupe les spectres XPS liés aux sous-couches électroniques Cr $2p_{3/2}$, C 1s et O 1s pour les temps de décapage suivants : 0 s (en rouge), 120 s (en bleu) et 420 s (en vert). Le pic à 240 eV est toujours visible sur les spectres globaux en énergie, à cause de l'implantation d'argon lié au bombardement.

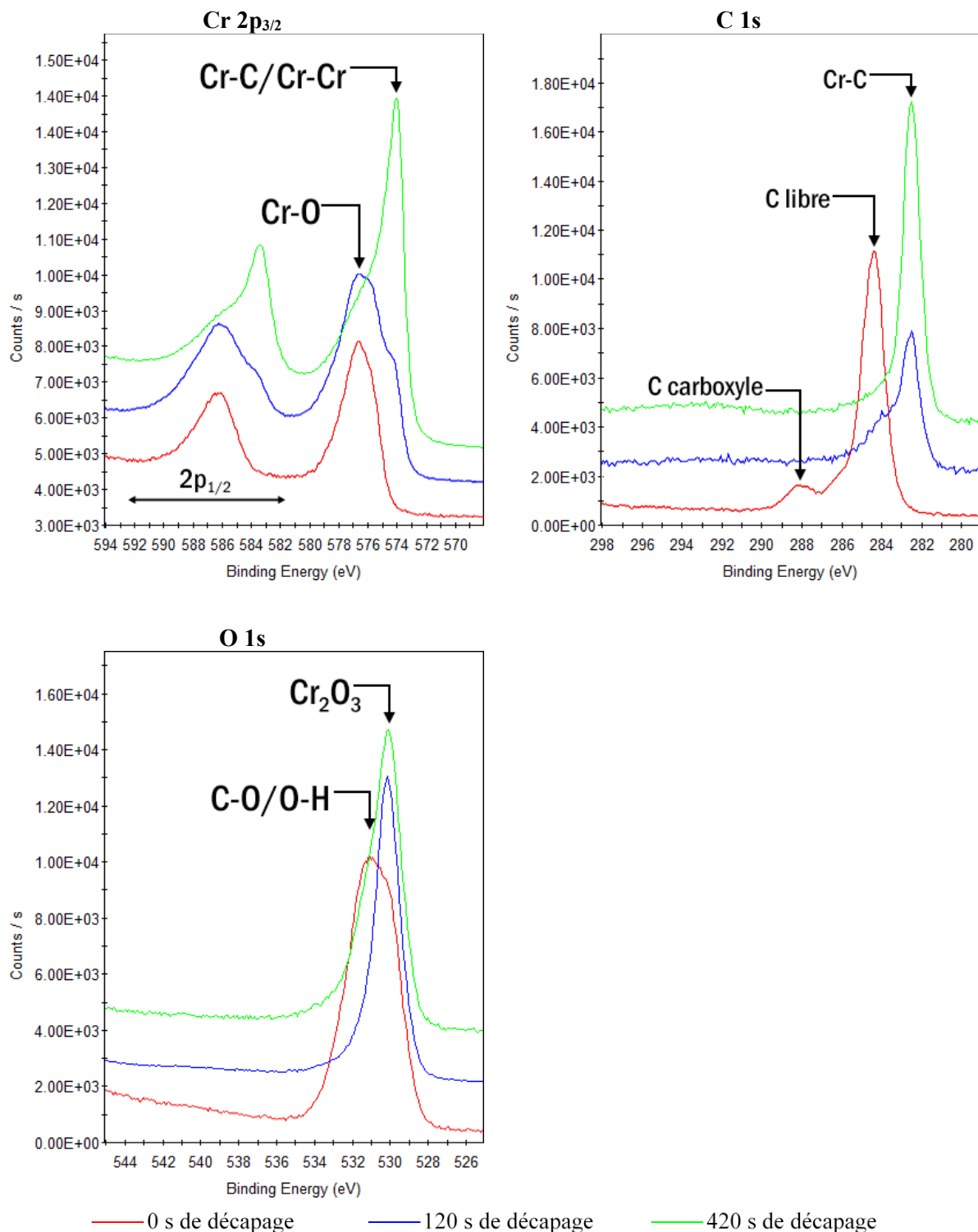


Figure III-19 : XPS, régions en haute résolution des sous-couches Cr 2p_{3/2}, C 1s et O 1s d'un revêtement Cr_xC_y recyclé (450 °C et $6,7 \times 10^3$ Pa) sur substrat silicium pour différents temps de décapage - Axes des ordonnées en coups

Les spectres obtenus sont similaires au revêtement Cr_xC_y non recyclé, à l'exception de la contribution Cr-O sur le pic Cr 2p_{3/2} qui est plus forte dans le cas de Cr_xC_y recyclé, ce qui semble normal vu le pourcentage en moyenne plus important d'oxygène dans le revêtement (5 % at.au lieu de 3 % at. mesurés en microsonde).

Exception faite de l'oxygène sur le spectre de Cr 2p_{3/2}, les spectres des sous-couches électroniques O 1s et C 2p sont similaires. Au final, une couche de pollution est toujours présente en surface du revêtement consistant en l'adsorption de plusieurs espèces présentes dans l'atmosphère, avec les signatures (O-H), (C libre) ou (C-O). C'est ensuite une fine couche de revêtement naturellement oxydée en surface qui est détectée à cause du contact à l'air ambiant de l'échantillon (la contribution de (Cr-O) est majoritaire pour 20 et 120 s de décapage). Enfin, la composition finale du revêtement est atteinte pour 420 s de décapage avec une faible participation de l'oxygène (bien que plus grande que pour le revêtement Cr_xC_y non recyclé) et majoritairement une signature de carbures de chrome (Cr environné C et inversement).

3.5. Raman

Les deux mêmes zones spectrales d'intérêt sont discernables sur les spectres Raman des revêtements Cr_xC_y élaborés à partir d'une solution de précurseur et de solvant recyclés, soit entre 200 et 1000 cm⁻¹ et entre 1000 et 1800 cm⁻¹. Un exemple de spectre est montré en Figure III-20. La première zone montre des pics mieux définis que pour le revêtement non recyclé, caractéristiques d'oxydes de chrome, Cr₂O₃ et CrO₂. La composition élémentaire mesurée par microsonde avait en effet montré que ces revêtements étaient plus contaminés en oxygène (5 % at. contre 3 % at pour les non recyclés) et donc la part d'oxyde de chrome doit aussi être plus importante.

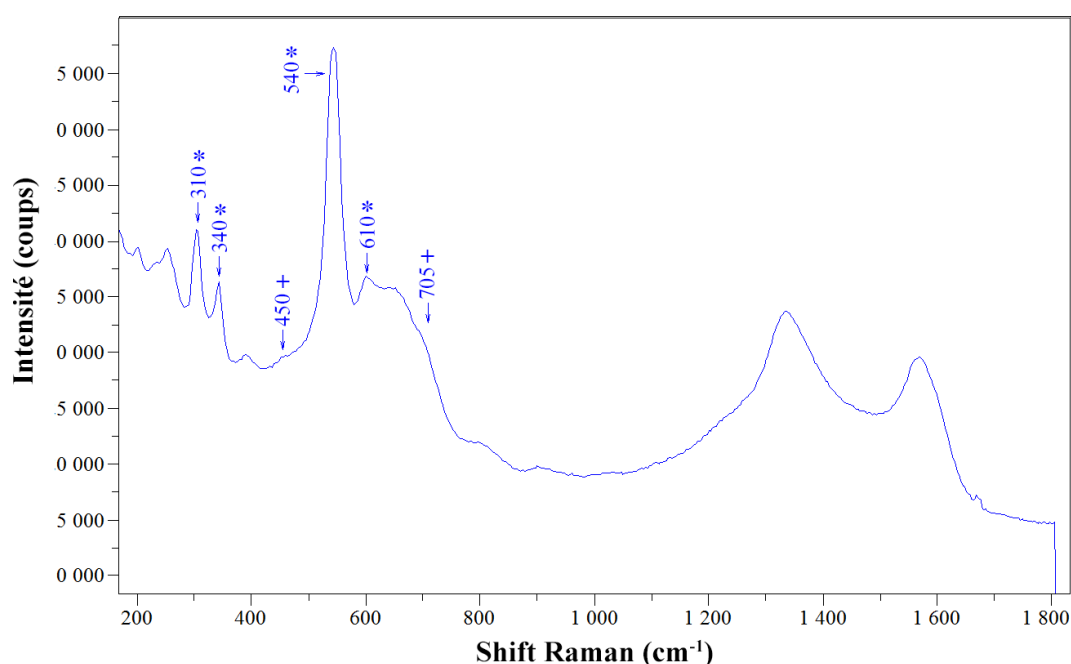


Figure III-20 : Spectre Raman d'un revêtement Cr_xC_y (1,6 μm d'épaisseur, 450 °C et 6,7*10³ Pa) recyclé sur substrat Si
Spectre complet entre 200 et 1800 cm⁻¹ (identification des phases avec * : Cr₂O₃ ; + : CrO₂)

La deuxième zone, de 1000 à 1800 cm⁻¹ présentée en Figure III-21 avec une déconvolution des bandes montre elle aussi des différences entre précurseur recyclé et non recyclé (Figure III-12). Toutefois, toutes les bandes précédemment observées pour Cr_xC_y non recyclé sont visibles, soit les bandes D et G (vers

1380 et 1570 cm^{-1} respectivement) ainsi que les deux bandes caractéristiques du trans-polyacétylène (vers 1230 et 1450 cm^{-1}). Deux différences importantes sont observables.

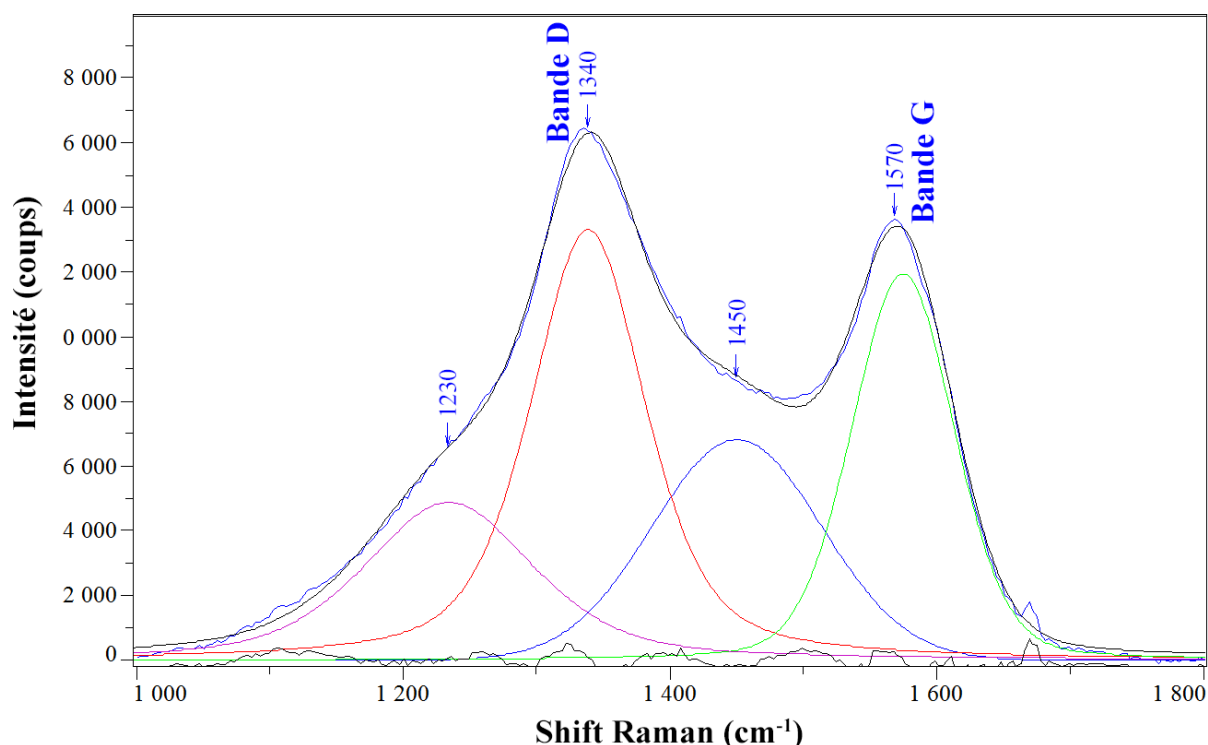


Figure III-21 : Spectre Raman d'un revêtement Cr_xC_y (1,6 μm d'épaisseur, 450 °C et $6,7 \cdot 10^3$ Pa) recyclé sur substrat Si. Spectre entre 1000 et 1800 cm^{-1} (soustraction du fond continu) déconvolution, somme des pics déconvolués et différence entre la somme et la mesure.

Premièrement, le rapport d'intensité des bandes D sur G, $I(D)/I(G)$, est inversé. Il est en moyenne de 1,2 contre 0,6 pour les revêtements non recyclés. Ce rapport d'intensité est, pour le carbone amorphe, relié à la taille moyenne L_a dans le plan graphène des agrégats aromatiques constitués d'atomes de C sp^2 [133, 145]. Suivant le désordre présent dans le carbone (et la proportion en C sp^3), $I(D)/I(G)$ subit plusieurs variations. Ce modèle de transition d'un état ordonné à amorphe peut être décrite de la façon suivante [129] :

- Etape 1 : Graphite ordonné \rightarrow graphite nanocristallin :
0 % de carbone sp^3
 $I(D)/I(G) \propto 1/L_a$ [132]
- Etape 2 : Graphite nanocristallin \rightarrow carbone amorphe
0 % de carbone $\text{sp}^3 \rightarrow$ 20 % de carbone sp^3
 $I(D)/I(G) \propto L_a^2$
- Etape 3 : Carbone amorphe \rightarrow carbone amorphe tétraédrique
20 % de carbone $\text{sp}^3 \rightarrow$ 85 % de carbone sp^3
 $I(D)/I(G) \rightarrow 0$ [129, 131]

Deuxièmement, la position de la bande G est décalée vers de plus faibles nombres d'onde, soit 1570 au lieu de 1590 cm^{-1} . La transition du graphite ordonné au carbone amorphe tétraédrique décrite par [129] voit aussi l'évolution de la position de la bande G. Avec un laser d'excitation dont la longueur d'onde

est de 514,5 nm (très proche du notre à 532 nm), lors de l'étape 1, la position de la bande G passe de 1580 cm^{-1} à 1600 cm^{-1} . Elle diminue de 1600 à 1510 cm^{-1} pendant l'étape 2 puis remonte vers 1570 cm^{-1} après l'étape 3.

Ces évolutions conjointes sont présentées en Figure III-22, d'après [129]. Il convient toutefois de remarquer que dans notre cas, en passant d'un revêtement non recyclé à un revêtement recyclé, le rapport $I(D)/I(G)$ augmente (de 0,6 à 1,2) tandis que la position de la bande G est décalée vers un plus petit nombre d'onde (1590 à 1570 cm^{-1}). Ces évolutions ne sont donc pas cohérentes avec le modèle décrit dans [129] pour des matériaux carbonés de type graphite, DLC et nanodiamant.

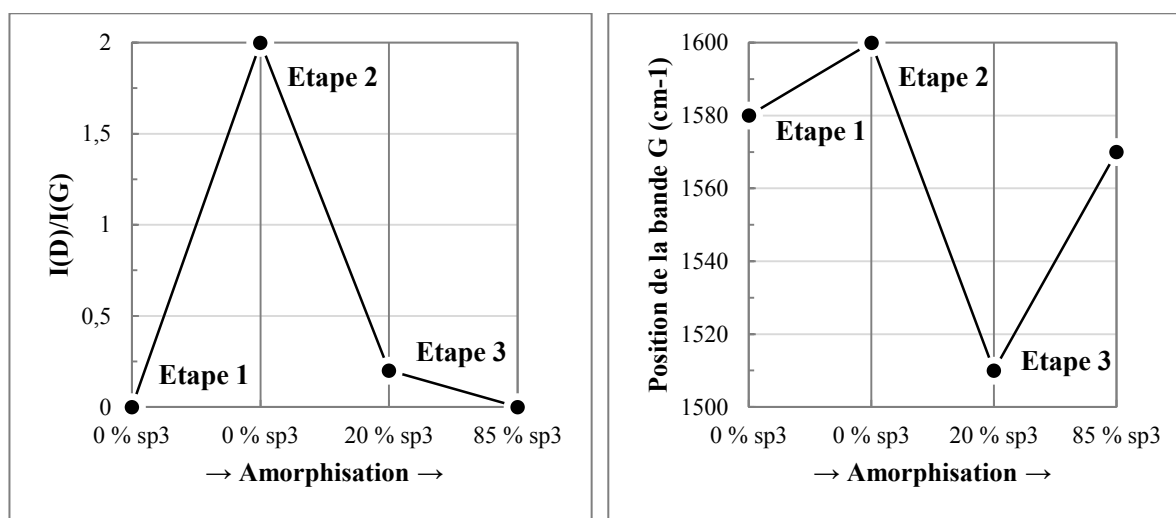


Figure III-22 : Evolution du rapport d'intensité $I(D)/I(G)$ et de la position de la bande G suivant le désordre du carbone (et la proportion de carbone hybridé sp^3 par rapport à sp^2) [129]

D'après [131], c'est le rapport $I(D)/I(G)$ mais aussi la largeur à mi-hauteur de la bande G (FWHM_G) qui permettent de déterminer la taille des agrégats de carbone aromatique. Sur nos spectres, la largeur à mi-hauteur de la bande G pour les revêtements recyclés est d'environ 94 cm^{-1} alors qu'elle était de 100 cm^{-1} pour les revêtements non recyclés. En supposant que l'on est à un niveau de désordre pour la composante C-libre correspondant à l'étape 1 du modèle ci-dessus ($I(D)/I(G) \propto 1/L_a$), le rapport $I(D)/I(G)$ doit alors augmenter avec FWHM_G , c'est-à-dire avec le désordre [131]. Ce n'est pas ce qui est observé ici en passant d'un revêtement recyclé à non recyclé : FWHM_G passe de 94 à 100 cm^{-1} tandis que le rapport $I(D)/I(G)$ passe de 1,2 à 0,6 (Tableau III-5). Ce désaccord pourrait indiquer que le désordre topologique de notre composante C-libre serait mieux représenté par l'étape 2 du modèle ci-dessus pour laquelle $I(D)/I(G) \propto L_a^2$ et donc, dans ce cas FWHM_G et $I(D)/I(G)$ varieraient en sens inverse. Ceci serait cohérent avec l'hypothèse déjà émise d'agrégats nanométriques et nanocristallins de C graphitique, terminés par des chaînes de C sp^2 (trans-polyacétylène), voir quelques sites de C sp^3 qui interconnecteraient les plans graphène pour former un réseau désordonné 3D plus rigide. Ces données Raman indiqueraient que **la taille moyenne des agrégats de C libre serait légèrement plus grande pour le revêtement élaboré à partir d'une solution de précurseur et de solvant recyclés.**

Ce n'est toutefois pas le seul effet pouvant influencer sur la largeur de la bande G. La distribution de ces agrégats, leur environnement chimique (s'ils sont hydrogénés par exemple) et enfin la contrainte interne des revêtements jouent un rôle important [131]. Il est donc tout à fait possible que l'environnement

chimique du carbone soit modifié mais aussi que les contraintes internes du revêtement recyclé varient (comme le laisse penser sa dureté, voir au chapitre VI, paragraphe A.), faisant diminuer FWHM_G . Rappelons également qu'il y a une incohérence entre la variation du rapport $I(D)/I(G)$ et de la position de la bande G et le modèle établi pour des matériaux carbonés [129] lorsque l'on compare des revêtements recyclés et non recyclés. Ceci laisse penser que ce modèle ne peut pas s'appliquer stricto sensu à la composante C libre de nos revêtements $a\text{-Cr}_x\text{C}_y$. Ce modèle est en effet basé sur une évolution croissante du désordre lié au C en passant du graphite (sp^2) au nanodiamant (essentiellement sp^3) via des DLC (augmentation du taux de sp^3). Ainsi, si du Cr atomique est intercalé entre des plans de graphène comme imaginé plus haut, cela induit des défauts différents qui perturbent significativement la nature et la variation du désordre rendant inadapté le modèle pour les matériaux purement nanocarbonés. Finalement cette incohérence avec le modèle de Ferrari et Robertson [129] renforce indirectement cette hypothèse de Cr intercalé entre quelques plans graphène. Ajoutons qu'une telle intercalation doit induire une contribution significative à la bande D affectant ainsi le rapport $I(D)/I(G)$ en accord avec [116]. Cette hypothèse d'intercalation de Cr entre des plans de graphène est supportée par de récentes publications [146].

Tableau III-5 : Principales données issues des spectres Raman de films $a\text{-Cr}_x\text{C}_y$ déposé à 450 °C et $6,7 \cdot 10^3$ Pa avec une solution de précurseur BEBC non recyclé et recyclé

Paramètre	Précurseur non recyclé	Précurseur recyclé
Position bande G (cm^{-1})	1590	1570
$I(D)/I(G)$	0,6	1,2
FWHM_G (cm^{-1})	100	94
L_a (nm) ^a	7,3	3,7
L_a (nm) ^b	35,3	36,3

a) Déterminé à partir de $I(D)/I(G) = 44/L_a$ d'après [135]

b) Déterminé à partir de FWHM_G d'après [129]

D. Chrome métallique cristallisé Cr(S)

1. Croissance grâce au thiophénol

L'ajout d'un additif à la phase gazeuse réactive lors de l'injection de BBC ou BEBC en solution dans le toluène permet de faire croître non pas des carbures de chrome amorphes mais du chrome métallique cristallisé. Il a déjà été montré qu'en DLI-MOCVD avec le BEBC deux additifs le permettaient : l'hexachlorobenzène C_6Cl_6 et le thiophénol C_6H_5SH . Le deuxième additif à base de soufre a été préféré dans la suite, car il pollue moins les dépôts en soufre que l'hexachlorobenzène ne le fait avec du chlore, d'où la notation Cr(S). Un rapport de seulement 2 % mol. par rapport au précurseur est suffisant pour faire croître du chrome métallique.

Ces additifs agissent sur le mécanisme de croissance du revêtement et empêchent la formation de carbures de chrome amorphes. Une compétition d'adsorption se fait entre les cycles aromatiques de l'additif et ceux du précurseur et des intermédiaires réactionnels cycliques. Dès lors, les cycles benzéniques issus du précurseur ne sont plus en mesure de se décomposer à la surface et d'incorporer suffisamment de carbone aux films. Une faible quantité de carbone est quand même détectée dans les revêtements, au même titre que de l'oxygène et que le soufre, ce dernier en très faible proportion.

2. Caractéristiques des revêtements Cr(S) cristallisés

2.1. MEB

Dans toutes les expériences de dépôt, le chrome métallique déposé par DLI-MOCVD a dans les premiers instants une croissance équiaxe à l'interface entre le substrat et le revêtement puis des colonnes se forment et se développent perpendiculairement à la surface, générant des couches souvent poreuses du fait des interstices entre elles. Cette porosité est gênante vis-à-vis de la résistance à l'oxydation car le milieu agressif, avec lequel l'échantillon sera mis en contact, pourra pénétrer le revêtement et l'endommager plus rapidement (augmentation de la surface d'échange). Grâce à la flexibilité du procédé, nous avons réussi à densifier la microstructure du revêtement. Des clichés pris au MEB de cette optimisation sont montrés en Figure III-23.

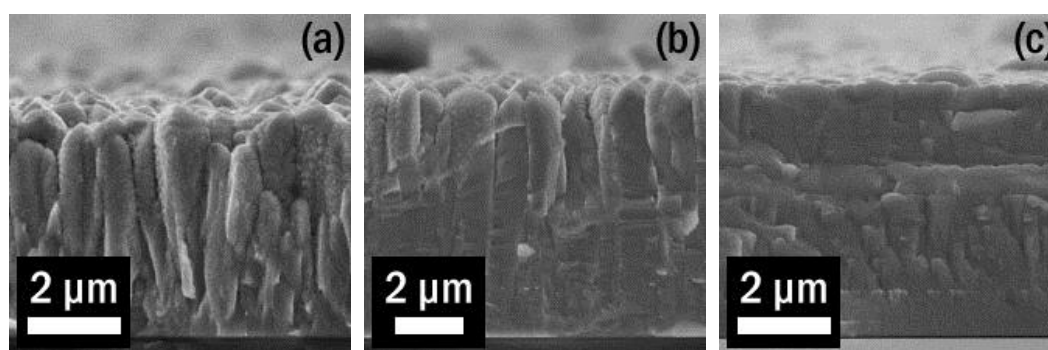


Figure III-23 : Contrôle et optimisation de la microstructure d'un revêtement en chrome métallique visant à le densifier sur un substrat silicium ($T = 400\text{ °C}$ et $P = 6,7 \cdot 10^3\text{ Pa}$ pour chacun des trois dépôts) – Caractéristiques de croissance :
(a) : $5\text{ }\mu\text{m.h}^{-1}$, 1 couche Cr(S) - (b) : $3\text{ }\mu\text{m.h}^{-1}$, 1 couche Cr(S) - (c) : $1\text{ }\mu\text{m.h}^{-1}$, 9 couches Cr(S)

En diminuant la vitesse de croissance, la zone de croissance équiaxe a été considérablement agrandie et les colonnes sont beaucoup plus denses, ce qui se remarque bien entre les clichés (a) et (b) de la Figure III-23. Ceci est possible en diminuant le débit gazeux en précurseur envoyé dans le réacteur. La DLI-MOCVD donne même le choix : par exemple on peut diminuer la concentration en précurseur de la solution injectée lors de sa préparation ou diminuer le débit du liquide envoyé par les injecteurs par le contrôle de la fréquence et du temps d'ouverture. Ensuite, en arrêtant régulièrement l'injection, c'est-à-dire l'apport en phase gazeuse réactive (ici le cycle est de 15 min de dépôt puis 5 min de pause), la croissance colonnaire est interrompue, ce qui est visible en passant du cliché (b) au cliché (c) de la Figure III-23. De nouveaux sites de nucléation et de germination équiaxe sont alors disponibles. Ceci se voit parfaitement à la fin du dépôt sur la dernière couche déposée (voir en Figure III-24 avec une vue de dessus).

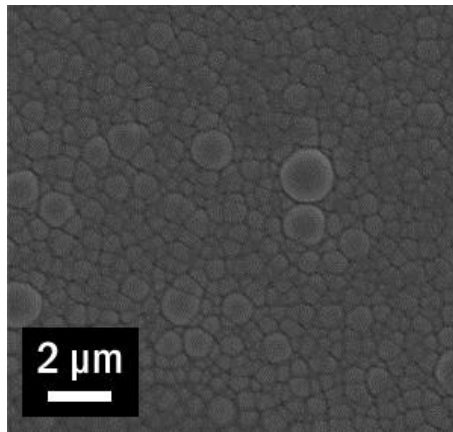


Figure III-24 : Vue de dessus d'un revêtement multicouche dense Cr(S) cristallisé ($T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $P = 6,7 \cdot 10^{-3}\text{ Pa}$)

Un revêtement multicouche dense avec une croissance équiaxe est finalement obtenu avec une vitesse d'un peu plus de $1\text{ }\mu\text{m.h}^{-1}$ (nombre total de couches égal à 9). L'intervalle de temps correspondant à une couche du multicouche a été judicieusement calculé de façon à rester dans la zone de croissance équiaxe à chaque fois.

2.2. DRX

Les analyses par rayons-X ont révélé la présence de deux phases cristallines caractérisant le revêtement de chrome métallique. La première phase est cubique, de structure BCC (cubique centré, groupe d'espace $Im-3m$) avec pour paramètre de maille $a = 2,88\text{ }\text{\AA}$. C'est la phase cristalline classique qui avait déjà été identifiée pour les revêtements de chrome métallique déposés par DLI-MOCVD [43, 47] (réf : PDF 00-006-0694). Elle est stable à température ambiante. La deuxième phase identifiée cristallise aussi dans un système cubique centré (groupe d'espace $Pm-3n$) mais avec un paramètre de maille $a = 4,59\text{ }\text{\AA}$ plus grand [147]. D'après sa fiche PDF (00-019-0323), cette phase serait métastable à température ambiante et se transformerait dans la phase stable après $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ [148, 149]. Elle est présente de manière tout à fait minoritaire (pas identifiée au MET). Une phase métastable à base de chrome déposée par DLICVD avait déjà été identifiée mais il s'agissait d'un carbure CrC_{1-x} (décrite dans [150]) déposé à $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ et à pression atmosphérique à partir d'une solution de BBC dissous dans du cyclohexane [47].

Ces deux phases sont visibles sur tout type de substrat (phase métastable plus ou moins intense). Des exemples de diffractogrammes obtenus sont présentés en Figure III-25 avec un premier revêtement sur substrat zircaloy et un deuxième sur silicium. Dans le premier cas, le substrat en zircaloy est visible.

Aucune phase mixte constituée de Cr, C, O ou S n'a pu être détectée, malgré leur existence dans la littérature. L'additif soufré a été ajouté en très petite quantité (2 % mol.) à la solution de précurseur BEBC et de solvant afin qu'il maintienne son statut de dopant. Nous verrons plus loin qu'il y a moins de 1 % at. de soufre dans ces revêtements.

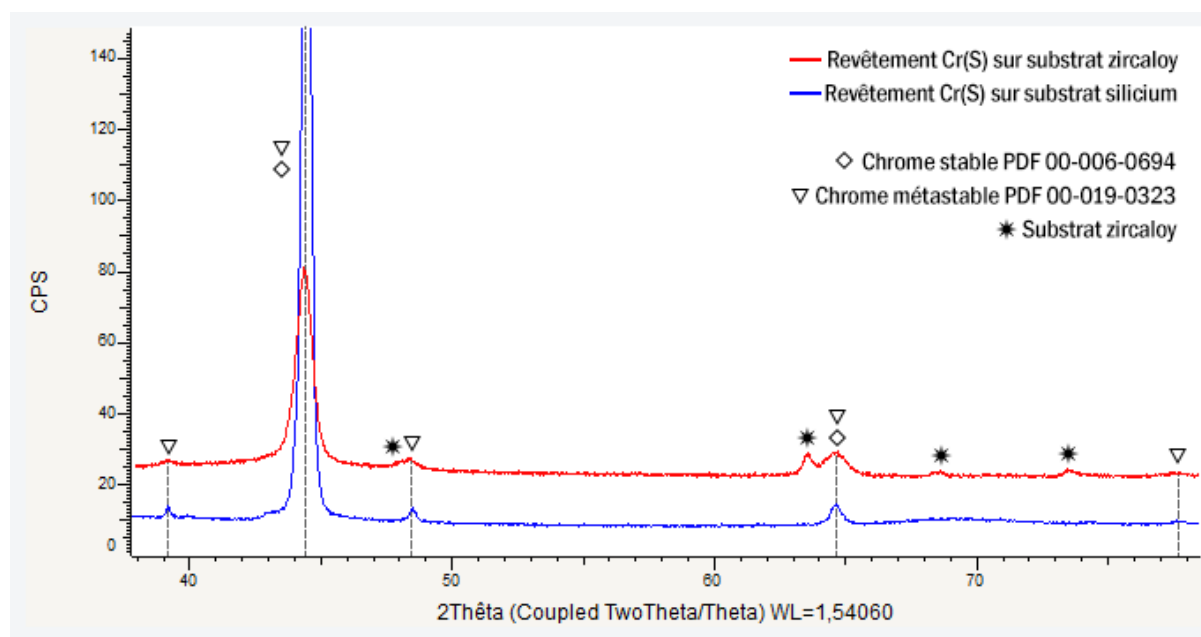


Figure III-25 : Diffractogrammes de revêtement Cr(S) (déposé à 400 °C et $6,7 \cdot 10^3$ Pa) sur substrat zircaloy et silicium révélant la présence de deux phases cristallines de chrome, l'une stable et l'autre métastable

Dans toutes les configurations expérimentales balayées, les revêtements Cr(S) sont plus ou moins texturés suivant les plans orientés (110) de la phase stable. Cette phase lorsqu'elle ne présente pas d'orientation préférentielle est caractérisée par un rapport des intensités du pic à $2\theta = 64^\circ$ (200) sur celui à 44° (110) de 16 % (d'après PDF 00-006-0694). Il se trouve que pour les revêtements Cr(S) architecturés en multicouche, ce rapport tombe à 11 ± 1 %. Pour les revêtements Cr(S) monocouches, la texturation est encore plus forte avec un rapport de $1,6 \pm 0,1$ %. La texturation du revêtement est directement liée au type de croissance que celui-ci a subi. Les revêtements Cr(S) monocouches ont en effet une croissance colonnaire très marquée. Il y a donc une direction de croissance privilégiée, caractérisée par la direction dans laquelle poussent les colonnes. La direction de croissance latérale des colonnes est quant à elle aléatoire et la vitesse latérale est très lente, sinon ce ne sont pas des colonnes qui devraient être observées. Les revêtements multicouches sont eux bien moins texturés, car ils ont subi une croissance interrompue afin qu'elle soit la plus équiaxe possible. Idéalement, aucune direction de croissance ne devrait être favorisée. Cependant, la croissance des revêtements Cr(S) multicouches ne peut pas être qualifiée entièrement d'équiaxe, des relations d'épitaxie doivent alors exister lors de la reprise de la croissance. Des colonnes se forment parfois sur quelques couches (voir Figure III-26). L'intervalle de temps laissé entre chaque couche formant le revêtement est certainement un peu court

n'interrompant pas suffisamment la croissance cristalline, ce qui entraîne des fois la reprise de la croissance sur un site déjà existant, sans une nouvelle germination.

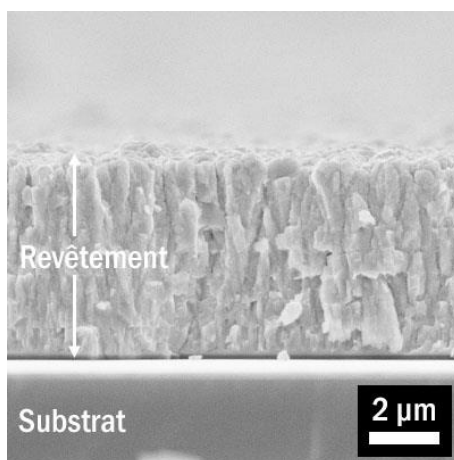


Figure III-26 : Revêtement Cr(S) multicouche cristallisé sur substrat silicium (déposé à 400 °C et $6,7 \cdot 10^3$ Pa)

2.3. DRXHT

Voulant vérifier que la phase métastable obtenue était bien celle décrite par la littérature [148, 149], un échantillon revêtu sur substrat silicium, élaboré à 400 °C et $6,7 \cdot 10^3$ Pa a été caractérisé par des analyses de DRX in situ en fonction de la température : 30, 350, 400, 450, 500, 550 et 600 °C avec une chauffe à 1 °C.s^{-1} et des acquisitions DRX de 35 min chacune. Le tout a été fait sous flux d'argon dans une chambre haute température pour empêcher l'oxydation du chrome. Les diffractogrammes obtenus sont présentés en Figure III-27. Ils sont présentés du plus « froid » (30 °C, en bas en noir) au plus « chaud » (600 °C, en haut en orange). **Il apparaît clairement que la phase métastable disparaît après 450 °C, comme prévu.** Le pic le plus facile à suivre est aux alentours de $2\theta = 48,5^\circ$. En parallèle, la phase stable reste présente tout au long du traitement thermique, avec ses pics qui s'affinent et deviennent un peu plus intenses. Pour les diffractogrammes les plus hauts en températures ($T > 550 \text{ °C}$), de nouveaux pics apparaissent qui correspondent à des oxydes de chrome. Le diagramme fait à température ambiante après la chauffe jusqu'à 600 °C ne présente aucune trace de phase métastable (transformation irréversible), il n'y a que de la phase stable et des oxydes de chrome. **Cette phase métastable, stable jusqu'à 450 °C, constitue donc une signature du procédé DLI-MOCVD qui opère à seulement 400 °C.**

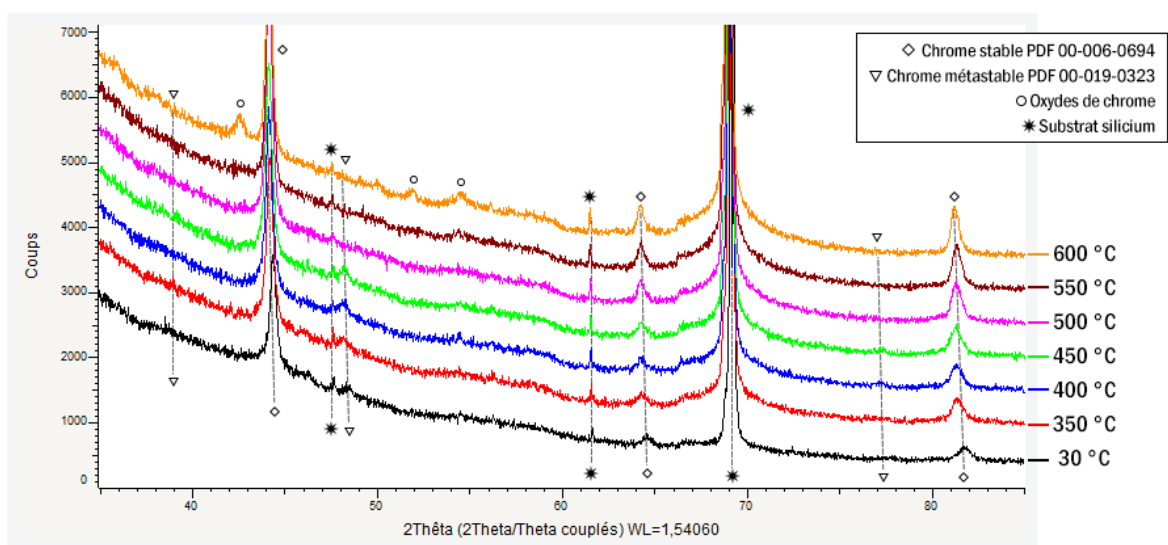


Figure III-27 : Analyses DRX à diverses températures d'un revêtement de chrome métallique - Disparition de la phase métastable (marqueurs en triangle) après 450 °C

2.4. EPMA

Après des essais préliminaires aboutissant à la diminution des quantités d'additif ajoutées au mélange de précurseur et de solvant de 15 à 2 % mol., la teneur élémentaire en soufre des films mesurée par microsonde a pu baisser d'environ 10 % at. à 0,5 % at. tout en conservant la présence des deux phases cristallines de chrome. Pour des quantités inférieures à 2 % mol. d'additif, des carbures de chrome amorphes sont déposés c'est-à-dire que l'additif n'est plus en mesure de jouer son rôle d'inhibiteur. Il s'agissait d'évaluer la quantité d'additif minimale à ajouter dans la solution pour que le rôle de l'additif soit toujours efficace, dans le but de minimiser la contamination en soufre des revêtements. La composition moyenne mesurée pour les revêtements Cr(S) est :

Eléments	Cr	C	O	S
Moyenne (% at.)	92,0	4,2	3,3	0,5
Ecart-type (% at.)	0,8	0,2	0,7	0,2

Les revêtements sont toujours légèrement pollués en oxygène, à peu près autant que les carbures de chrome amorphes et ils contiennent une faible teneur résiduelle en carbone qui est cependant largement supérieure à la solubilité du C dans le Cr à cette température.

2.5. MET

Du MET a été fait sur des échantillons revêtus de chrome métallique monocouche et colonnaire. La mesure des distances et des angles entre les plans correspondant aux axes de zones observés ([100], [113], [011], [102] et [111]) ne montre que du chrome cubique avec un paramètre de maille correspondant à la phase stable, avec une erreur de mesure inférieure à 2 %. Un exemple d'un grain de chrome métallique cristallisé vu au MET est donné en Figure III-28, avec son diagramme de diffraction associé. Une image en plus haute résolution de cette micrographie est donnée. La transformée de Fourier de cette image correspond bien au diagramme de diffraction. Aucune trace de chrome métastable n'a été trouvée, il doit être présent soit en très faible quantité dans le revêtement (comme pouvait nous le faire penser en DRX la faible intensité relative des pics de la phase métastable par rapport à la phase stable, même si chaque phase a une sensibilité différente vis-à-vis de la DRX), soit il peut subir la transformation de phase métastable en stable sous l'impact du faisceau d'électron de 200 kV.

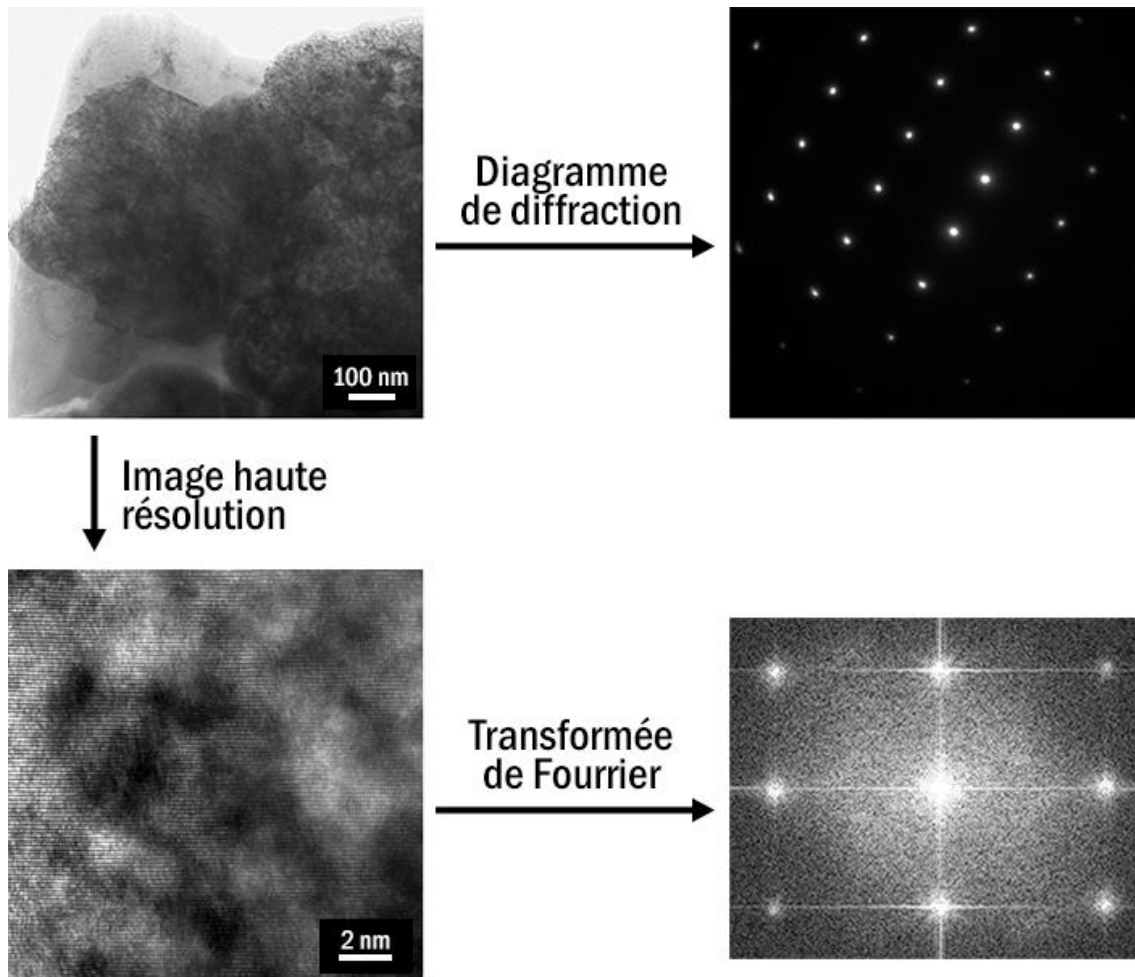


Figure III-28 : Micrographie d'un grain de chrome (dans un revêtement Cr(S) monocouche élaboré à 400 °C et $6,7 \cdot 10^3$ Pa) avec un axe de zone de [011] avec le diagramme de diffraction associé, image haute résolution correspondante (à la micrographie) et transformée de Fourier de celle-ci

2.6. XPS

Les environnements chimiques de chaque élément constituant un revêtement de Cr(S) déposé sur silicium (élaboré à 400 °C et $6,7 \cdot 10^3$ Pa) ont pu être caractérisés par XPS. Plusieurs temps de décapage ont été appliqués pour s'affranchir de la couche de contamination atmosphérique : 0 s, 20 s, 120 s, 420 s, 1620 s et 2120 s. La Figure III-29 regroupe les spectres XPS liés aux sous-couches électroniques Cr $2p_{3/2}$, C 1s, O 1s et S 2p pour les temps de décapage suivants : 0 s (en rouge), 120 s (en bleu) et 2120 s (en vert). Le pic à 240 eV (Ar 2p) est toujours visible sur les spectres globaux en énergie, à cause de l'implantation d'argon lié au bombardement.

L'observation du pic lié à la sous-couche Cr $2p_{3/2}$ révèle la participation de deux contributions. Une première composante de type oxyde Cr-O est toujours présente à 576,6 eV quel que soit le temps de décapage. Cependant, elle tend à diminuer plus le décapage est long, au profit d'une contribution de type Cr métal ou carbure (Cr-Cr/Cr-C) à 574 eV. Cette dernière n'est pas observable sans décapage de l'échantillon. Aucune contribution liée au soufre n'est discernable. Les deux bases de données utilisées (la première est française, « La Surface », développée avec le fabricant de l'appareil ThermoFischer Scientific et la deuxième est américaine, celle du NIST, la « X-ray Photoelectron Spectroscopy Database ») fournissent pour Cr_2S_3 des énergies autour de 574,4 et de 575,0 eV pour le niveau Cr $2p_{3/2}$ [151]. Soit ce composé est présent en trop petite quantité pour être identifié, soit il n'est tout simplement pas dans le revêtement. Il n'avait en tout cas pas non plus été détecté en DRX et en DRXHT.

La sous-couche électronique C 1s voit son rapport signal sur bruit qui diminue tout au long du décapage. De moins en moins de carbone est présent dans le revêtement au fur et à mesure que la profondeur d'analyse augmente. Il s'agit bien d'un revêtement de chrome métallique, il est donc rassurant d'avoir moins de carbone (4 % at. mesurés en microsonde contre environ 33 % at. pour Cr_xC_y). Sans décapage, deux contributions sont visibles : une première minoritaire est liée à du carbone de type carboxyle à 288,3 eV et une deuxième à du carbone aliphatique (ou carbone libre C-C/C-H) à 284,8 eV. Dès les premières secondes de décapage, la composante carboxyle disparaît, et une contribution de type carbure (Cr-C) apparaît à 282,8 eV. Enfin, pour des temps de décapage plus longs, le pic lié au C libre semble noyé dans le bruit de mesure et Cr-C devient prépondérante malgré beaucoup de bruit.

Uniquement deux composantes pour la sous-couche électronique O 1s sont observées. Avant décapage, les composantes C-O/O-H à 532 eV et Cr_2O_3 à 530,8 eV sont visibles. Cette dernière est majoritaire. Pour des temps de décapage croissants, la composante C-O/O-H s'amenuise au profit de Cr_2O_3 qui reste donc majoritaire.

Peu de soufre est détecté, en témoigne le rapport signal sur bruit assez bas pour le spectre correspondant à la sous-couche électronique S 2p. Une contribution est clairement majoritaire avant le décapage : S-O à 168,7 eV (de type SO_3 ou SO_4 stabilisés par un cation comme Na ou Ca). Cette composante part rapidement dès que la surface de l'échantillon est décapée. Deux contributions émergent alors, qui étaient difficilement discernables avant. En première hypothèse on peut penser à deux types de sulfures de chrome (Cr-S) à 161,6 eV et à 162,8 eV (épaulement). Il est improbable que du soufre élémentaire soit présent, étant détecté plutôt pour 163,7 eV [152] et 163,8 eV [153], alors que Cr_2S_3 sort à 162,2 eV [154] c'est-à-dire entre les deux pics mesurés sur notre spectre relatif à S 2p.

D'autres éléments, coordonnés avec le soufre pour faire des sulfures, possèdent des signatures similaires au pic S 2p, comme le titane qui est assez proche du chrome en termes d'électronégativité (1,54 contre 1,66) et qui forme potentiellement TiS_2 (161,7 à 161,9 eV) et Ti_2S_3 (161,0 eV), le molybdène qui forme MoS_2 (161,8 à 162,4 eV) et le zinc (lui aussi proche du Cr en électronégativité avec 1,65 contre 1,66)

qui forme ZnS (161,6 à 162,4 eV). Cependant les cations correspondant n'ayant pas été identifiés par ailleurs, l'hypothèse de différents sulfates n'est pas à envisager.

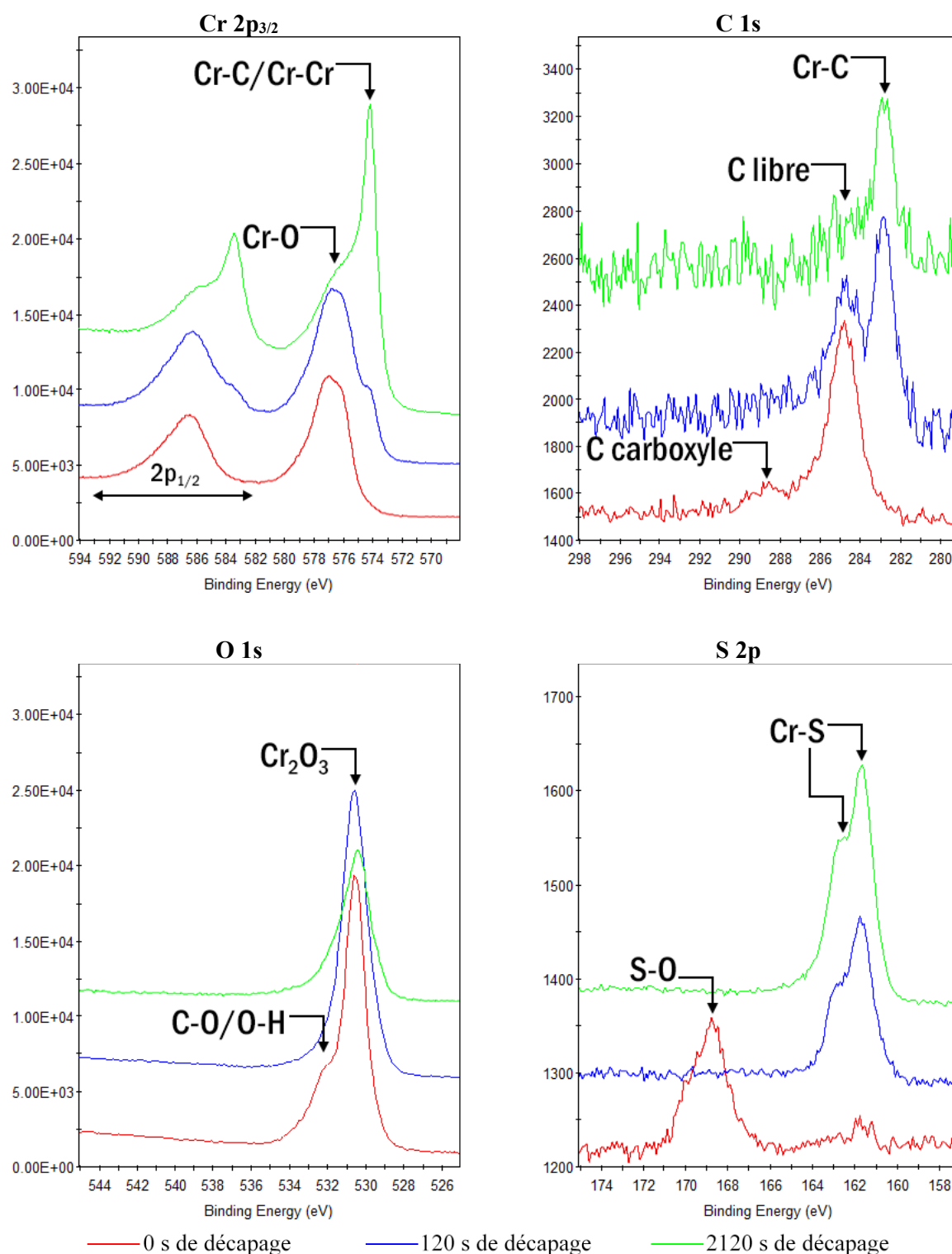


Figure III-29 : XPS, régions en haute résolution des sous-couches Cr 2p_{3/2}, C 1s, O 1s et S 2p d'un revêtement Cr(S) sur substrat silicium pour différents temps de décapage - Axes des ordonnées en coups

En fait, la résolution spectrale de notre spectrophotomètre XPS est suffisamment élevée pour séparer les niveaux $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ du soufre. Pour preuve, certaines relations entre ces deux niveaux devraient être vérifiées : rapport d'intensité des pics de 2 entre le pic $2p_{3/2}$ et le pic $2p_{1/2}$, ainsi qu'une différence d'énergie de liaison autour de 1,2 eV entre les deux contributions (comme observé sur de nombreux autres sulfures, notamment MoS_2 , d'après la base de données XPS du NIST et [155]).

Une déconvolution du spectre lié à S aux environs de 162 eV donne deux niveaux et fournit des valeurs tout à fait cohérentes avec cette hypothèse et ce à tous les niveaux de décapage et en particulier pour ceux les plus longs. De la même manière, sans décapage, le pic large vers 169 eV caractéristique du S lié à O peut être séparé en deux contributions correspondant aussi aux couches $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$. Les valeurs trouvées pour chaque contribution sont présentées en Tableau III-6 et les spectres avec la déconvolution des pics en Figure III-30.

Tableau III-6 : XPS, résultats de la déconvolution et de l'ajustement des contributions $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ de la sous-couche électronique S 2p dans un environnement sulfate (SO_4^{2-} ; uniquement visible sans décapage) et sulfure (Cr-S) d'un revêtement Cr(S) sur substrat silicium

Temps de décapage (s)	Contribution	Energie (eV)	ΔE (eV)	Intensité (cps)	Rapport d'intensité	FWHM (eV)
0	Cr-S $2p_{3/2}$	161,62	1,30	79,76	2,00	1,05
	Cr-S $2p_{1/2}$	162,92		39,88		1,15
	SO_4^{2-} $2p_{3/2}$	168,59	1,10	341,85	2,00	1,52
	SO_4^{2-} $2p_{1/2}$	169,69		170,93		1,42
120	Cr-S $2p_{3/2}$	161,66	1,22	815,55	2,00	1,24
	Cr-S $2p_{1/2}$	162,88		407,78		1,14
2120	Cr-S $2p_{3/2}$	161,67	1,24	2376,10	2,00	1,24
	Cr-S $2p_{1/2}$	162,91		1188,00		1,19

De la même façon que pour le revêtement Cr_xC_y amorphe, une première couche de pollution surfacique est présente, bien que moins marquée pour Cr(S), avec des signatures comme S-O sur S 2p, du carbone de type carboxyle sur C 1s et de l'oxygène C-O/O-H sur O 1s. Ensuite, une couche plus oxydée du revêtement est détectée à partir de 120 s de décapage (contribution majoritaire de Cr-O pour Cr $2p_{3/2}$ et contribution importante de Cr_2O_3 pour O 1s). Enfin, à 1220 s de décapage, la présence toujours de la signature Cr_2O_3 pour la sous-couche électronique O 1s témoigne de l'oxydation encore importante du revêtement, tout comme la signature Cr-O minoritaire sur Cr $2p_{3/2}$.

De plus, il semble que le carbone incorporé en faible quantité dans le revêtement (environ 4 % at. en EPMA) soit majoritairement sous la forme carbure (Cr-C). Il est cependant probable que comme pour les revêtements Cr_xC_y , une implantation du C-libre sous la forme de carbure se produise, empêchant ainsi de quantifier plus précisément chaque composante de C. Le soufre (0,5 % at. en EPMA) n'est pas environné comme si c'était du soufre élémentaire mais plutôt un sulfure de chrome (Cr_xS_y), dont le spectrophotomètre XPS arrive à séparer les contributions $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$. Le chrome est quant à lui dans

un environnement de type Cr métal, à cause des trop faibles quantités de carbone, ce que confirme la DRX.

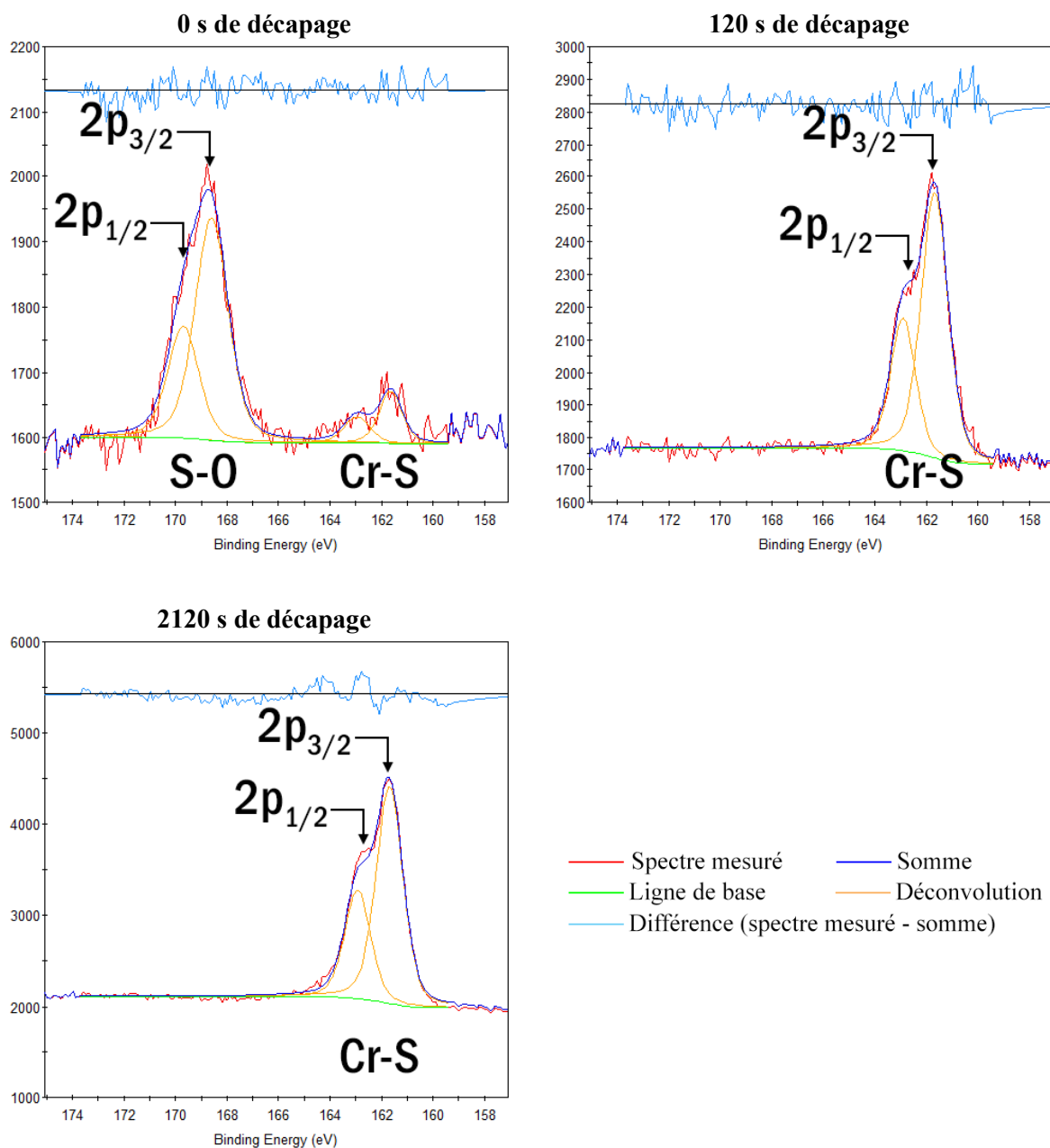


Figure III-30 : XPS, régions en haute résolution de la sous-couche S 2p d'un revêtement Cr(S) sur substrat silicium pour différents temps de décapage, déconvolution des contributions - Axes des ordonnées en coups

E. Carbures de chrome dopés au silicium

1. Dopage grâce au diphénylsilane

Le dopage au silicium de carbures de chrome amorphes, notés $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$, a été réalisé pendant la cinquième campagne d'essai avec la participation d'un projet étudiant de l'école d'ingénieurs adjacente ENSIACET (pour Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques Et Technologiques) de Toulouse. Quatre étudiants de troisième et dernière année ont aidé à la préparation et à la caractérisation de ces dépôts : Léa Meier, Joane Meynard, Damien Tresallet et Annabelle Vernouillet.

L'incorporation de silicium s'est faite par l'ajout d'un précurseur contenant cet élément au mélange du précurseur chromé (BEBC) et du solvant. Son choix s'est fait en suivant les principes dictés par la DLI-MOCVD (volatilité entre autres) et en favorisant une molécule dont la structure serait proche de celle des ligands du BEBC et du solvant toluène, pour soit ne pas influencer le mécanisme réactionnel, soit l'influencer de la même manière que le BEBC. Le diphénylsilane, de formule $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$ a été sélectionné, pour la présence de deux cycles benzéniques, l'absence d'éléments autres que Si, C et H (notamment O pour éviter d'oxyder les revêtements), sa nature liquide à température ambiante, sa bonne miscibilité avec le toluène, sa disponibilité et son prix. La molécule est présentée en Figure III-31.

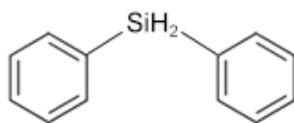


Figure III-31 : Molécule de diphénylsilane

Aucune information concernant sa température de décomposition n'a pu être fournie par le fournisseur (Sigma-Aldrich) et nous n'avons pas trouvé de données dans la littérature. Aussi, nous partions plutôt pessimistes quant à la possibilité que cette molécule se décompose en dessous de 500 °C connaissant d'autres précurseurs de silicium tel que le silane (SiH_4) qui est utilisé en CVD pour déposer du SiC avec du propane C_3H_8 gazeux à des températures d'environ 1000 °C ou en prenant en compte l'expérience antérieure du CIRIMAT par exemple avec du tétraéthylsilane $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ [156], du 1,3-disilabutane $\text{CH}_3\text{-SiH}_2\text{-CH}_2\text{-SiH}_3$ et du polysilaéthylène $\text{-(SiH}_2\text{-CH}_2\text{)}_n\text{-}$ [157]

Nous avons cependant réussi à doper avec du silicium des revêtements de carbures de chrome amorphes à 500 et même 450 °C. Ce n'était absolument pas trivial, puisque l'injection seule du diphénylsilane à ces températures ne conduit à aucun dépôt. Sa décomposition a donc été catalysée en présence du BEBC et du toluène. Ce type de revêtement sera par la suite noté $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$. Des vitesses de croissance d'environ $5 \mu\text{m.h}^{-1}$ sont atteintes, sans forcer sur les paramètres d'injection afin de garantir une bonne qualité aux revêtements.

2. Caractéristiques des revêtements $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$ amorphes

2.1. MEB

La microstructure des revêtements $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$ est la même que pour Cr_xC_y à températures équivalentes. A 450 °C, le revêtement est lisse, dense, sans trace de cristallinité, comme le montre le cliché MEB à droite en Figure III-32. Par contre, dès 500 °C, des grains commencent à apparaître même si le revêtement est amorphe vis-à-vis des analyses DRX. C'était le cas aussi pour les revêtements Cr_xC_y à 500 °C.

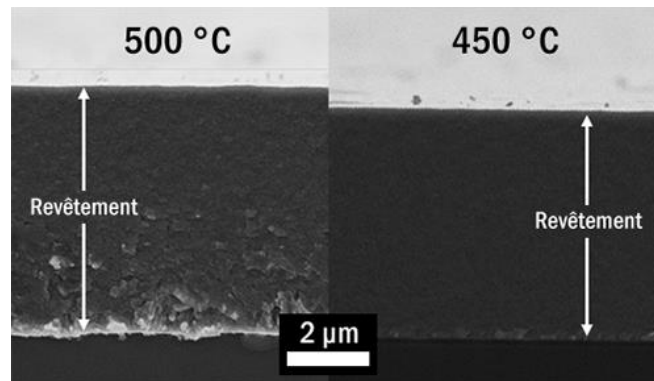


Figure III-32 : Vues en coupe d'un revêtement $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$ amorphe déposé avec BEBC/toluène (500 et 450 °C à $6,7 \cdot 10^3$ Pa)

2.2. DRX

Les diffractogrammes observés sont les mêmes que pour les carbures de chrome amorphes non dopés. Il n'y a aucun pic qui correspondrait à une phase contenant du silicium, comme du SiC ou une phase mixte Cr-Si-C : le diagramme ternaire reporte $\text{Cr}_3\text{Si}_3\text{C}_2$ (30 % at. Si) et deux phases MAX sont également mentionnées dans la littérature, Cr_2SiC (25 % at. Si) et Cr_3SiC_2 (17 % at. Si).

2.3. DRXHT

L'élément silicium a la réputation d'amorphiser les matériaux dans lequel il est inclus, notamment par son aptitude à former des liaisons covalentes solides. Ceci doit se traduire par un report vers des températures plus élevées de la température de cristallisation. Un suivi DRX en température va permettre de vérifier ou d'infirmer ceci.

Deux échantillons revêtus de $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_z$ élaborés par DLI-MOCVD à 450 et 500 °C (et à $6,7 \cdot 10^3$ Pa) ont subi des essais de DRX *in situ* à haute température : un substrat de silicium et un substrat d'acier inoxydable 304L. Pour le premier échantillon (élaboré à 450 °C) sur substrat de silicium, les températures balayées sont dans l'ordre : 30, 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700 et 750 °C. Pour le revêtement sur substrat 304L (élaboré à 500 °C), ce sont : 30, 600, 650, 700, 750, 800, 850, 900, 950, 1000, 1050 et 1100 °C. La vitesse de chauffe est de 1 °C.s⁻¹.

Ces deux analyses ont montré des comportements similaires, à savoir le retardement des premières phases à cristalliser, aux alentours de 750 °C. En plus d'un carbure de chrome Cr_7C_3 , la

phase CrSi_2 est aussi identifiée. La Figure III-33 montre trois diagrammes de DRX extraits de ces séries : le premier a été enregistré sur un substrat Si revêtu de $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$, le tout à 750 °C ; le deuxième sur un substrat 304L revêtu de $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$, le tout à 850 °C ; le troisième sur un substrat 304L revêtu de $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$, le tout à 30 °C après avoir subi un chauffage à 1100 °C. Que la formation de CrSi_2 soit observable sur les deux substrats différents, Si et 304L, indique que cette phase se forme non pas à cause du silicium présent dans le substrat Si, mais avec celui du revêtement (les quantités de Si incorporés dans l'acier inoxydable 304L sont de l'ordre de 2 % at). Le substrat en Si recouvert d'une couche de nitrure de silicium constitue donc toujours une bonne barrière à la diffusion, même à 750 °C. Passée cette température charnière de 750 °C, d'autres phases font leur apparition, comme Cr_2O_3 après 850 °C et Cr_3C_2 après 1000 °C (visible sur la courbe rouge en Figure III-33).

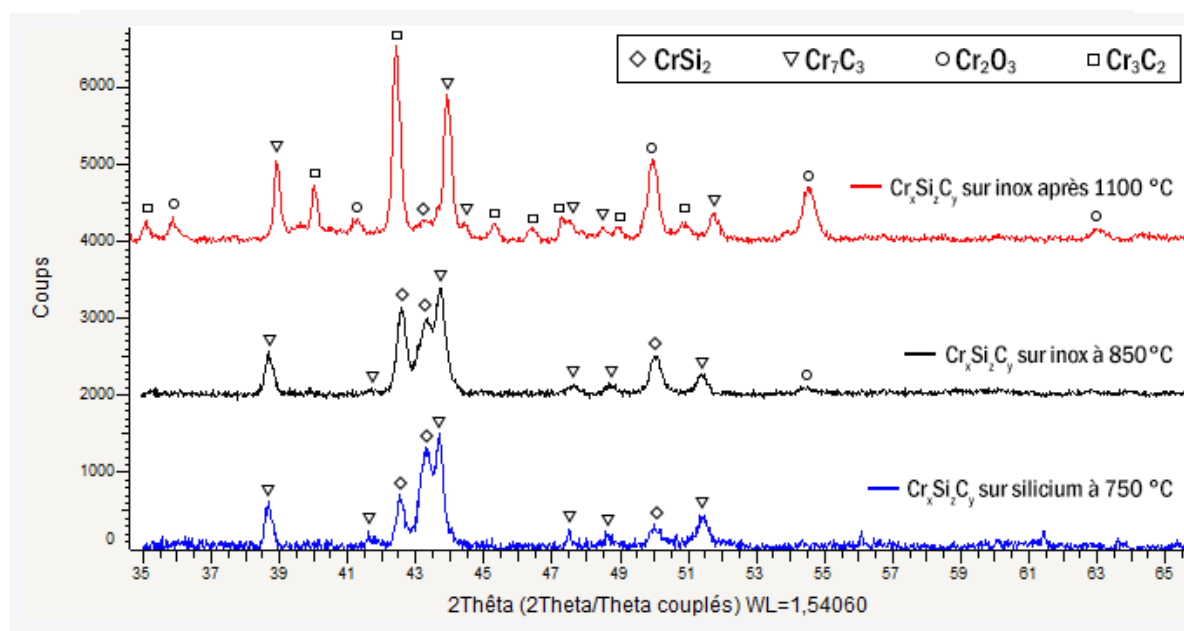


Figure III-33 : Identification des phases cristallines présentes dans des revêtements de $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$ sur substrat en silicium à 750 °C (bleu), en acier inoxydable à 850 °C (noir) et en en acier inoxydable à T_{amb} après une chauffe à 1100 °C (rouge).

2.4. EPMA

La composition élémentaire moyenne des revêtements $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$ mesurée par des analyses à la microsonde est :

Eléments	Cr	C	O	Si
Moyenne (% at.)	66,5	28,7	3,1	1,7
Ecart-type (% at.)	1,8	2,2	0,2	0,2

Malgré une introduction du diphenylsilane à 15 % mol. par rapport au BEBC, un peu moins de 2 % at. en silicium est détecté. La température de dépôt n'est certainement pas assez élevée pour permettre une pyrolyse plus importante du diphenylsilane, qui n'est ici que partiellement décomposé. Il est intéressant de remarquer que ces revêtements $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$ sont légèrement enrichis en chrome et appauvris en carbone que le Cr_xC_y . En ajoutant hypothétiquement du Si à Cr_xC_y , trois solutions sont possibles. Il peut s'agir

soit d'un carbure mixte Cr-Si-C, soit d'un composite constitué d'un carbure de chrome en phase dominante et d'un carbure de silicium Si-C ou d'un siliciure de chrome Cr-Si en phase secondaire.

Premièrement, aucune phase cristallisée n'est identifiée sur les revêtements. Deuxièmement, la quantité de Si introduite dans le revêtement est assez faible. Ensuite, les carbures de chrome et siliciures de chrome sont thermodynamiquement plus faciles (au sens énergétique) à former à basse température que le carbure de silicium. L'hypothèse concernant la formation de carbure de silicium est donc peu probable. De plus, dans l'hypothèse où des siliciures de chrome sont formés, il est normal que Si « remplace » C (par rapport à des carbures). Des informations supplémentaires permettant de confirmer cette hypothèse seront développées dans le paragraphe suivant avec les résultats des analyses XPS.

L'explication de l'appauvrissement en C est peut-être la même que pour le thiophénol. En s'adsorbant à la surface, le diphénylsilane bloquerait certains sites d'adsorption et de décomposition des ligands benzéniques du BEBC, ce qui empêcherait l'incorporation de beaucoup de carbone. Seulement, l'action du diphénylsilane serait beaucoup moins efficace que celle du thiophénol. De plus, le diphénylsilane se décompose davantage que le thiophénol, dopant plus le revêtement en silicium que le thiophénol en soufre.

2.5. XPS

Un revêtement de $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$ amorphe a été analysé en XPS. Malgré la très faible profondeur d'analyse par rapport à l'épaisseur totale du revêtement, un échantillon avec un substrat en germanium a été choisi afin d'être sûr que le silicium détecté venait bien du revêtement et non du substrat. Les spectres correspondant aux sous-couches Cr 2p_{3/2}, C 1s, O 1s et Si 2p sont présentés en Figure III-34. Plusieurs temps de décapage ont été appliqués : 0 s (en rouge), 20 s (en bleu) et 220 s (en vert). L'implantation d'argon est toujours bien visible à 240 eV sur le spectre général (non présenté ici).

Le suivi du pic lié à la sous-couche électronique Cr 2p_{3/2} permet de différencier deux contributions. La première est majoritaire avant le décapage puis devient minoritaire dès 20 s de décapage, à 576,6 eV, de type chrome environné d'oxygène (Cr-O). La deuxième devient majoritaire à partir de 20 s de décapage et se situe à 574 eV, c'est le chrome métallique ou de type carbure (Cr-Cr/Cr-C). L'intensité du pic de chrome devient aussi largement plus grande (environ quatre fois plus) après un décapage de 220 s.

Avant décapage, trois composantes sont discernables pour le pic C 1s : une contribution majoritaire du C libre à 284,4 eV (C-C/C-H) ainsi qu'une contribution de type C carboxyle à 288,2 eV et une autre de type carbure à 282,7 eV (Si-C ou Cr-C). C'est la composante de type carbure qui devient majoritaire après 20 et 220 s de décapage. Le C libre n'apparaît presque plus. Il n'est pas évident de déterminer si le carbone environné carbure l'est plutôt avec du chrome ou du silicium. Les énergies de ces pics se recouvrent, avec Cr₇C₃ de 282,6 à 283,1 eV, Cr₃C₂ de 282,9 à 283,3 eV et SiC de 281,3 à 283,8 eV. Cependant, au regard de la très faible quantité de silicium introduit dans les revêtements par dopage (moins de 2 % at. sont mesurés par microsonde), il s'agit certainement de carbures de chrome.

Concernant l'oxygène et le pic O 1s, son intensité diminue très largement plus le décapage est long. Elle passe d'environ 30 000 à 10 000 coups. Avant et après décapage, 2 composantes sont toujours observables : Cr₂O₃ à 530,4 eV majoritairement ainsi qu'une contribution mixte Si-O/Cr-O à 531,5 eV d'assez faible intensité. Après le décapage, non seulement tout le signal perd en intensité au niveau de O 1s, mais la contribution mixte Si-O/Cr-O gagne en importance.

Le signal relatif à la sous-couche électronique Si 2p est assez faible comparé au bruit de mesure à cause de sa faible quantité. Une composante est largement majoritaire avant le décapage, il s'agit de silicium environné oxygène à 101,8 eV. Après le décapage, cette contribution est toujours visible avec une autre à 98,7 eV. D'après les deux bases de données (NIST et La Surface), ce ne peut être ni du silicium environné carbone (type carbure Si-C) qui devrait être entre 99,9 et 100,8 eV, ni un oxycarbure Si-C-O qui serait vers 102,1 eV. Il semble que cela provienne de la signature d'un composé Cr_xSi_z , la présence d'un élément comme le chrome diminuant l'énergie de liaison. Les bases de données recensent uniquement des composés de ce type avec du fer à la place du chrome, qui joue le même rôle : FeSi sort à 98,6 eV et FeSi_2 à 99,7 eV. Le Si incorporé formant un siliciure de chrome, il « consomme » donc du Cr à la place du C qui se retrouve sensiblement appauvri par rapport aux dépôts Cr_xC_y .

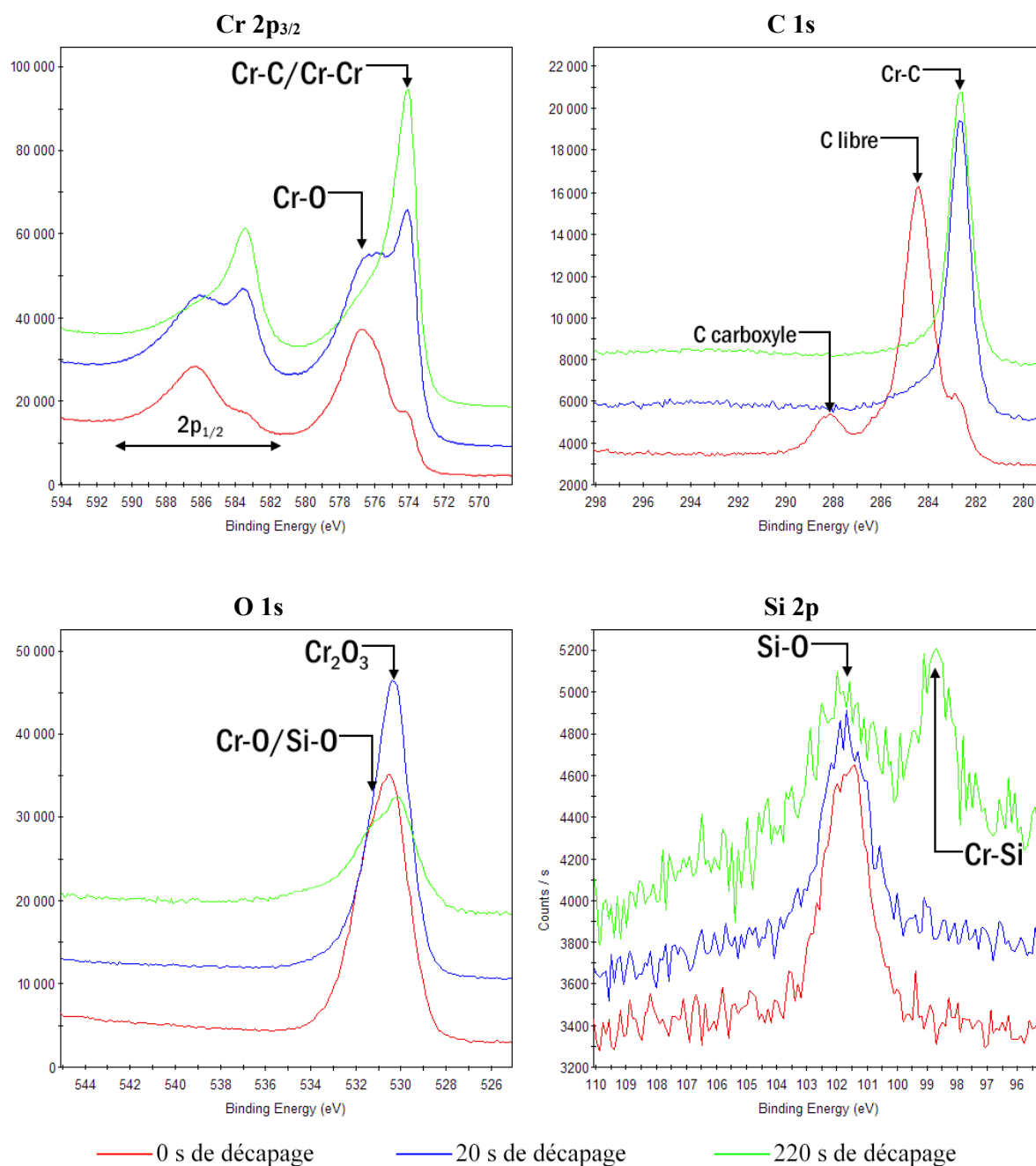


Figure III-34 : XPS, régions en haute résolution des sous-couches Cr 2p_{3/2}, C 1s, O 1s et Si 2p d'un revêtement $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$ (450 °C et $6,7 \cdot 10^3$ Pa) sur substrat silicium pour différents temps de décapage - Axes des ordonnées en coups

2.6. Raman

Les spectres obtenus pour deux revêtements $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$, un premier déposé sur un substrat en silicium et un deuxième sur un substrat en germanium, sont comparables à ceux obtenus pour les revêtements Cr_xC_y non dopés. Aucune trace des substrats Si et Ge, ni d'agrégats de matière type Si-O ou Si-Si, ou du composé CrSi_2 [158, 159] n'a pu être observée. Pour rappel, seuls 2% at. de Si avaient été introduits dans le revêtement grâce au dopage. Quelques différences subsistent cependant au niveau des bandes D et G.

Le silicium ne pouvant s'hybrider que de manière sp^3 , il diminue logiquement la proportion de carbone hybridé sp^2 avec lequel il interagit. Il est possible que l'incorporation du silicium ouvre certains cycles benzéniques où le carbone était hybridé sp^2 et diminue la taille des agrégats formés par ces cycles benzéniques [129]. La notion d'ordre au sens du modèle de Ferrari et Robertson est donc diminuée au niveau de ces agrégats carbonés et la bande G devrait être plus large d'après [129]. C'est aussi ce qui devrait être observé si le silicium amorphise davantage le revêtement. Cependant, pour nos spectres, la largeur de la bande G est en moyenne plus faible, avec 90 cm^{-1} pour $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$ contre 100 cm^{-1} pour Cr_xC_y non recyclé.

Le paragraphe précédent est basé implicitement sur l'hypothèse que du silicium provoque des ouvertures de cycle benzénique pour se lier avec du carbone, ce qui a été invalidé par XPS. Seul du silicium environné de chrome est visible avec cette technique. Dans ce cas, il est tout à fait possible que l'environnement chimique du carbone ne soit que très peu modifié et que d'autres effets affectent la largeur FWHM_G telles que les contraintes internes du revêtement $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$ qui varient par rapport à Cr_xC_y . Ces différences influent sur la largeur à mi-hauteur moyenne de la bande G et peuvent la diminuer. Il convient aussi de préciser que seuls deux échantillons de Cr_xC_y et deux de $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$ ont été analysés en Raman et il est délicat de tirer des conclusions trop poussées avec si peu d'échantillons.

Le rapport d'intensité des bandes D sur G vaut 0,8 et 1,2 pour les deux échantillons de $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$ analysés. Les principales données issues des spectres Raman des revêtements de $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$ sont présentées dans le Tableau III-7 où elles sont comparées avec les revêtements Cr_xC_y non recyclés et recyclés. Le paramètre L_D , en nm, représente une autre mesure du désordre (par rapport à la taille moyenne L_a dans le plan graphène des agrégats aromatiques constitués d'atomes de C sp^2). L_D peut être estimée par la distance entre les défauts ponctuels dans les plans graphène.

Tableau III-7 : Principales données issues des spectres Raman de films $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$ déposé à 450°C et $6,7 \cdot 10^3 \text{ Pa}$ avec une solution de précurseur BEBC, comparaison avec les résultats des revêtements a- Cr_xC_y non recyclé et recyclé

Paramètre	Précurseur non recyclé	Précurseur recyclé	Dopage Si
Position bande G (cm^{-1})	1590	1570	1585
$I(D)/I(G)$	0,6	1,2	1,0
FWHM_G (cm^{-1})	100	94	90
L_a (nm)^a	7,3	3,7	4,4
L_a (nm)^b	35,3	36,3	37,0
L_D (nm)^c	15,5	6,2	10,8

a) Déterminé à partir de $I(D)/I(G) = 4,4/L_a$ d'après [135]

b) Déterminé à partir de FWHM_G d'après [129]

c) Déterminé à partir de [160], si on est au stage 2 :

$$L_D^2 (\text{nm}^2) = 1,8 \cdot 10^{-9} \cdot 532^4 \cdot (I_D/I_G)^{-1} \text{ soit } L_D^2 = 144,18 / (I_D/I_G)$$

F. Conclusions

Le Tableau III-8 regroupe les principales caractéristiques des revêtements déposés : Cr_xC_y , Cr_xC_y recyclé, $\text{Cr}(\text{S})$ et $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$.

Tableau III-8 : Principales caractéristiques des échantillons et stabilité thermique sous atmosphère inerte (argon)

Revêtement	Epaisseur (μm)	T° dépôt (μm)	Structure	Composition atomique	Stabilité thermique* (°C)
Cr_xC_y	0,5-40	400, 500	Amorphe	$\text{Cr}_{0,64}\text{C}_{0,33}\text{O}_{0,03}$	Cr_7C_3 580 °C Cr_3C_2 590 °C Cr_2O_3 610 °C
Cr_xC_y		550	Polycristallin	$\text{Cr}_{0,61}\text{C}_{0,32}\text{O}_{0,07}$	
Cr_xC_y recyclé	0,5-2	450	Amorphe	$\text{Cr}_{0,64}\text{C}_{0,31}\text{O}_{0,05}$	
$\text{Cr}(\text{S})$	0,5-10	400, 450	Polycristallin, biphasé : Cr stable + métastable. Architecture multicouche pour augmenter la densité.	$\text{Cr}_{0,92}\text{C}_{0,04}$ $\text{S}_{0,01}\text{O}_{0,03}$	Cr métastable disparaît à 450 °C
$\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$	0,5-10	450, 500	Amorphe	$\text{Cr}_{0,66}\text{Si}_{0,02}$ $\text{C}_{0,29}\text{O}_{0,03}$	Cr_7C_3 750 °C CrSi_2 750 °C

*Il s'agit de la température à partir de laquelle une phase cristalline apparaît en RX in situ sous argon (vide infra).

Ce tableau souligne la flexibilité et l'intérêt du procédé DLICVD. Le fait de travailler avec une solution liquide de précurseur et de solvant, couplée à cette technologie d'entraînement se révèle être un avantage majeur. Les paramètres d'injection sont ajustables pour obtenir des débits en précurseur dépassant largement les valeurs atteintes par sublimation ou bullage, ce qui permet des vitesses de croissance importantes (plus de $30 \mu\text{m.h}^{-1}$). Cependant, la qualité du revêtement étant souvent meilleure à de plus faibles vitesses de croissance, il est bien sûr possible de baisser les paramètres d'injection pour garantir une croissance lente.

La composition des revêtements obtenus est elle aussi flexible. La mise en solution d'un additif, dans notre cas le thiophénol, fait croître des revêtements de $\text{Cr}(\text{S})$ au lieu de Cr_xC_y tout en ne polluant pas trop (moins de 1% at. en S). Le procédé DLI-MOCVD laisse même une signature en faisant croître deux phases cristallisées de chrome, une stable et une métastable. Il est aussi possible d'introduire des éléments dopant le revêtement, tel que du silicium en mettant un précurseur organométallique comprenant cet élément en solution avec le précurseur et le solvant. On peut imaginer qu'une grande variété d'autres éléments puisse aussi être introduite en choisissant soigneusement un précurseur organométallique contenant le ou les éléments dopants (suivant sa solubilité dans la solution et sa température de décomposition notamment). Chaque élément dopant vient répondre à un besoin du matériau, il s'agit d'une fonctionnalisation supplémentaire. Dans le cas de Si, la température de cristallisation a été repoussée vers de plus hautes température.

En plus de la composition, l'architecture, la microstructure et le caractère cristallin du revêtement sont aussi adaptables suivant l'application visée. Il est très aisé de faire croître des revêtements multicouches à l'échelle du μm comme du nm . De plus, suivant la température du procédé et la sursaturation en phase gaz du précurseur, des revêtements amorphes ou cristallins peuvent être déposés. En combinant tous ces aspects, la DLI-MOCVD devient un outil de design de revêtements performants à haute valeur ajoutée.

Nous avons aussi montré que le recyclage d'un précurseur organométallique et du solvant dans un procédé CVD était possible, ce qui a donné lieu à de la valorisation avec le dépôt d'un brevet². Le rendement du procédé peut ainsi approcher 100 %, minimisant les rejets de produits chimiques, ce qui est non négligeable pour un procédé mis à l'échelle industrielle. Les procédés CVD fonctionnant souvent à pression réduite (bonne infiltration de la phase gaz, homogénéité en épaisseur, évaporation de certaines molécules...), leur rendement est faible et les quantités de produits envoyées sont très importantes. Le recyclage apparaît donc comme une évidence, qui a dans notre cas été réalisé grâce à un choix judicieux du couple précurseur/solvant, permettant ainsi de définir des nouveaux critères pour sélectionner le précurseur et le solvant. Aucune différence entre les revêtements Cr_xC_y recyclés et non recyclés n'a été trouvée en ce qui concerne leurs propriétés physico-chimiques et structurales, à part les analyses Raman. Ils possèdent tous les deux une microstructure dense, ont une réponse amorphe en DRX, révèlent une composition atomique similaire et montrent les mêmes signatures des environnements chimiques de chaque élément par XPS.

Les revêtements carbures obtenus par DLI-MOCVD sont constitués d'une matrice de carbures de chrome amorphes $\text{a-Cr}_x\text{C}_y$ de composition très proche de Cr_7C_3 avec un excès de C-libre. En considérant la composition élémentaire typique des revêtements, et en supposant environ 15 % at. de C-libre par rapport au carbone total, on arrive à la formule d'un nanocomposite $(\text{Cr}_{0,66}\text{C}_{0,29})\text{C}_{0,05}$ où la composante carbure a pour stœchiométrie effectivement $\text{Cr}_{0,70}\text{C}_{0,30}$. Cette estimation de 15 % at. de C-libre par rapport au carbone total est cohérente avec les analyses par XPS (les 6 % at. trouvés par XPS sont sous-évalués à cause de la réimplantation lors du décapage ionique). La composante carbure est amorphe mais la composante C-libre a une structure graphitique turbostratique avec des domaines de cohérence nanométriques. Ces domaines n'ont pas pu être vus directement avec certitude au MET (des nanoparticules inférieures à 2 nm semblent apparaître sur certains clichés) mais l'analyse des diagrammes de DRX et des spectres Raman supportent cette hypothèse.

Plus finement, les diagrammes de DRX ont permis de proposer également que des atomes de Cr soient intercalés entre des plans de graphène, ce qui pourrait constituer une interphase entre les agrégats de C-libre et la matrice $\text{a-Cr}_x\text{C}_y$. Cela expliquerait la présence d'un pic large et de faible intensité à $2\theta = 13,8^\circ$ et la position de la seconde bande large à $28,6^\circ$, soit 2° au-dessus de celle attendue pour les plans (002) du graphite. Ce décalage peut s'expliquer par une contraction de la distance moyenne entre les plans de graphène induite par l'intercalation de Cr en accord avec la littérature [109]. L'intercalation de très peu de Cr est nécessaire pour obtenir de tels effets puisque les modèles les plus viables sont basés sur 1 Cr pour 12 C, chaque C n'étant lié qu'une seule fois à un Cr [109].

Dans le but de tenter d'expliquer ultérieurement des différences de propriétés entre différents types de revêtements carbures (Cr_xC_y non recyclé, recyclé et dopé au Si), une analyse Raman plus détaillée a été menée concernant les bandes du carbone. La présence des bandes D (1340 cm^{-1}) et G (1590 cm^{-1}) de sites sp^2 confirme le caractère graphitique du C-libre. Deux autres bandes apparaissent clairement à 1230 cm^{-1} et 1460 cm^{-1} qui pourraient être dues à des chaînes de trans-polyacétylène résultant de

² Demande de brevet effectuée par le CEA auprès de l'INPI le 18/12/2015 sous le numéro FR 1562862 et le titre « Procédé de dépôt d'un revêtement par DLI-MOCVD avec recyclage du composé précurseur ». Inventeurs : Frédéric Schuster, Francis Maury, Alexandre Michau, Michel Pons, Raphaël Boichot et Fernando Lomello.

l'ouverture de quelques cycles aromatiques. Ces chaînes borderaient des plans de graphène, en limitant ainsi leur dimension, et pourraient même en interconnecter entre eux, contribuant ainsi à construire un réseau désordonné 3D plus rigide qu'une structure purement graphitique. D'ailleurs l'application de corrélation entre la largeur à mi-hauteur de la bande G (FWHM_G) et la densité de matériaux carbonés permet d'estimer à $2,25 \text{ g.cm}^{-3}$ la densité de la composante C-libre, soit une valeur très élevée pour du graphite nanocristallin et représentative d'un carbone amorphe non hydrogéné. La présence de C sp^3 n'est pas exclue et est même probable mais nous n'avons pas pu le mettre en évidence en raison des recouvrements de bandes (nanodiamant attendu à 1180 et 1500 cm^{-1}) et de l'absence de spectres UV Raman (bande T due aux liaisons C-C sp^3 vers 1060 cm^{-1} active en UV).

L'analyse du désordre dans ces domaines de C-libre, dont nous pensons qu'il joue un rôle important sur les propriétés (bien que ce soit une phase minoritaire), peut être abordée par deux paramètres différents et complémentaires. La mesure du désordre structural, c'est-à-dire la taille moyenne des nanodomains graphitiques tels que déterminés en DRX, peut être déterminée à partir de FWHM_G . Une dimension moyenne d'environ $L_a = 35 \text{ nm}$ a été estimée d'après la corrélation de [129] établie pour les matériaux carbonés. Aucune différence significative n'a été trouvée entre Cr_xC_y non recyclé, recyclé et dopé Si. Une autre mesure du désordre peut être estimée par la distance L_D entre les défauts ponctuels dans les plans graphène. Une valeur d'environ 15 nm a été trouvée pour Cr_xC_y non recyclé et des valeurs plus faibles pour le recyclé (6 nm) et le dopé Si (10 nm). Que les valeurs de L_D soient plus petites que celles de L_a n'est pas surprenant, cela signifie que les plans graphène structuralement ordonnés présentent des défauts ponctuels. Un rapport de 2 à 6 entre L_a et L_D donne une idée de la densité de défauts ponctuels dans les plans graphène. Par exemple on peut imaginer que l'intercalation supposée de Cr entre certains feuillets de graphène constitue de tels défauts ponctuels, à l'instar de la fonctionnalisation de surface d'un mono-feuillet de graphène lorsqu'on le dope pour varier ses propriétés électroniques sans que cela n'affecte significativement sa structure. C'est là un argument supplémentaire à l'appui de cette idée d'intercalation de Cr. Au final, la densité de défauts ponctuels directement liés à L_D est le seul paramètre qui varie dans les 3 types de revêtements analysés. Les revêtements Cr_xC_y recyclés et ceux dopés au Si ont un L_D plus faible c'est-à-dire qu'ils présentent un désordre plus grand.

Chapitre IV : Modélisation

Sommaire

A. Pourquoi la modélisation ?	123
1. La modélisation, un atout pour l'expérimental	123
2. Le principe	123
B. Modélisation des réacteurs	124
1. Présentation du logiciel	124
1.1. CFD-GEOM	124
1.2. CFD-ACE	125
1.3. CFD-VIEW	126
2. Mise en place des modèles	126
2.1. Modèle 2D petit réacteur	126
2.2. Modèle 3D petit réacteur	127
2.3. Modèle 2D grand réacteur	129
C. Mécanisme chimique	130
1. Modélisation sous CFD-ACE : la chimie et les données	130
2. Réactions homogènes possibles	131
3. Réactions hétérogènes possibles	133
4. Analyse de produits piégés	136
4.1. Décomposition thermique des bis(arènes)chrome	136
4.2. Décomposition thermique du toluène	137
5. Mécanisme proposé	138
6. Données manquantes	140
D. Optimisation et validation	142
1. Optimisation thermique	142
2. Optimisation du mécanisme	145
2.1. Calage 2D : Réaction homogène	145
2.2. Calage 2D : Réactions hétérogènes	147
2.3. Calage 2D : Mécanisme ajusté	148
2.4. Calage 3D	150
3. Validation du mécanisme	151
4. Dépôts avec retournement	152
E. Conclusions	154

A. Pourquoi la modélisation ?

1. La modélisation, un atout pour l'expérimental

Une expérience de dépôt par DLI-MOCVD coûte cher si l'on compare uniquement les épaisseurs obtenues par des procédés de dépôt concurrents, par exemple les bains électrolytiques. Certes les propriétés des revêtements obtenus par chacun des procédés seront différentes et ces derniers ne sont pas employés pour les mêmes applications, mais le coût d'obtention du revêtement est beaucoup plus élevé pour la CVD. Outre les préoccupations économiques, la réalisation d'un tel revêtement prend du temps et demande des moyens humains. De ce fait, toutes les configurations expérimentales, tous les paramètres procédés ne peuvent être testés. Chaque expérience est judicieusement choisie et répond à un besoin, que ce soit une vérification ou un essai.

L'outil que constitue la modélisation permet d'aider dans le choix et l'optimisation des paramètres, afin d'arriver à minimiser le nombre d'expériences et surtout d'atteindre plus vite les objectifs fixés. Ce serait un gain d'argent et de temps conséquent. De plus, si le modèle développé est suffisamment robuste, il pourrait aussi être implanté dans d'autres géométries et servir comme outil de dimensionnement de nouveaux réacteurs. Il y a donc énormément à gagner avec la démarche d'être assisté par la modélisation, si tenté que l'on accepte de se consacrer pendant un certain temps à son développement et que sa fiabilité soit éprouvée.

Au regard du procédé de dépôt utilisé, les éléments de simulation déjà existants concernent des prévisions à l'équilibre thermodynamique [76, 79, 84, 85]. Il n'y a pas eu d'étude des phénomènes de transport réactif dans le système chimique étudié. Il s'agit donc dans ce travail de proposer un modèle dynamique et macroscopique prenant en compte la réactivité associée aux phénomènes de transferts thermique et de masse.

2. Le principe

Il est simple, il s'agit de modéliser le réacteur CVD utilisé expérimentalement, c'est-à-dire de reproduire numériquement les phénomènes macroscopiques mis en jeu dans celui-ci. Ceci concerne particulièrement la thermique (éléments chauffants) et la fluide (flux de gaz, pompage). Une fois le réacteur correctement modélisé, un schéma réactionnel (chimie) rendant compte de la croissance d'un revêtement y sera introduit. Si le réacteur et l'ensemble des réactions chimiques sont bien définis, le modèle sera considéré comme fonctionnel. Il sera éprouvé sur des géométries différentes, corrigé et affiné pour pouvoir fonctionner sur n'importe quelle configuration.

B. Modélisation des réacteurs

1. Présentation du logiciel

Le logiciel utilisé est CFD-ACE (de chez ESI Group), il s'agit d'une suite de programmes de modélisation et de simulations multi-physiques (de type Fluent ou Comsol) plus orienté vers la fluidique et la chimie que ses concurrents. Il comporte un certain nombre de modules dont entre autres : Flow, Heat transfer, Chemistry/Mixing, Radiation, Turbulence, Spray, Macro Particle Cavitation, Stress, Plasma, Electric, Magnetic. Dans ce travail, nous nous limiterons aux modules Flow, Heat transfer, Chemistry/Mixing et Radiation, qui suffisent à eux seuls à rendre compte de tous les phénomènes mis en jeu dans le procédé CVD.

CFD-ACE, comme tout logiciel de ce type, s'articule autour de trois entités : un « mailleur », un « solver » et un « viewer ». Ces trois composantes sont séparées en trois programmes :

- Mailleur → GEOM ;
- Solver → ACE ;
- Viewer → VIEW.

1.1. CFD-GEOM

Le mailleur sert à définir la géométrie de tous les éléments employés et à les mailler.

Avant de pouvoir mailler des éléments surfaciques ou volumiques, il faut les créer. GEOM comprend une partie dédiée à la construction de ceux-ci. Les outils de création classiques sont disponibles : point, segments, courbes, plans et opérations sur tous ces éléments. En combinant tous ces éléments, il sera possible de reproduire la géométrie du réacteur.

Quand la géométrie est prête, qu'elle soit en 2D ou en 3D, il faut la mailler, c'est-à-dire la diviser en un nombre de plus petits éléments sur lesquels seront effectués les calculs. Ce maillage peut être soit structuré, soit non structuré. En structuré, un maillage 2D se fait avec des quadrilatères et un maillage 3D avec des hexaèdres. En non structuré, ce sont des triangles qui sont utilisés en 2D et des tétraèdres en 3D. Une comparaison de maillages 2D non structuré et structuré est donnée en Figure IV-1.

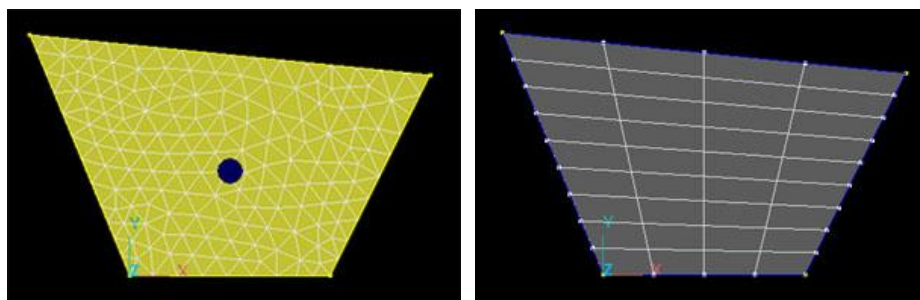


Figure IV-1 : Comparaison des maillages 2D non structuré (gauche) et structuré (droite)

Une contrainte impose que pour mailler de manière structurée un volume ou une surface, il faut que deux arêtes opposées aient le même nombre de nœuds et que deux faces opposées aient le même nombre d'éléments. Sinon, ce ne serait pas possible de mailler avec des quadrilatères ou des hexaèdres. Cette limite dans la construction et le maillage impose de passer plus de temps en amont dans la conception. On peut le voir en Figure IV-2 sur l'exemple d'un disque, pour lequel il faut passer par un nombre d'étapes de construction plus important. Cependant, ce temps est largement rattrapé ensuite pendant les calculs, qui seront beaucoup plus rapides.

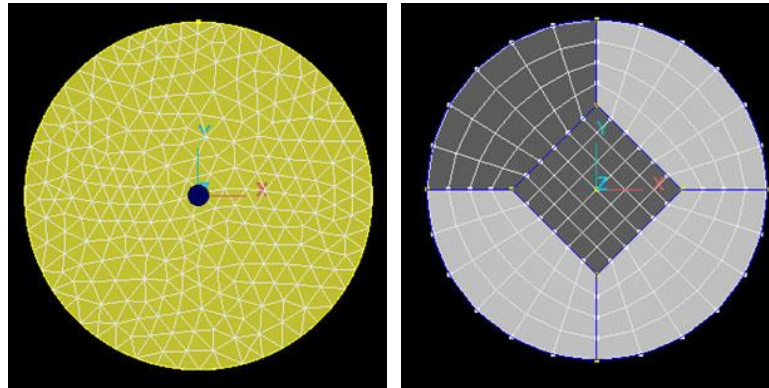


Figure IV-2 : Différence de conception entre un disque maillé de manière non structurée (gauche) et structurée (droite)

Enfin, la dernière étape consiste à définir les conditions sur les surfaces et les volumes. Chaque surface doit appartenir à un type précis : Inlet (entrée), Outlet (sortie), Symmetry (symétrie) ou Wall (paroi). De même pour les volumes, il faut définir s'il est de type Fluid (fluide) ou Solid (solide). Cela se fait avec l'onglet BC/VC (Boundary Conditions, conditions aux limites, et Volume Conditions, conditions volumiques). Le modèle est alors prêt à être ouvert dans le solveur, ACE.

1.2. CFD-ACE

Comme son nom l'indique, le solveur va résoudre le problème qui va lui être soumis. Pour l'instant, aucune information ne permettant de faire le moindre calcul ne lui a été donnée. Il s'agit de la prochaine étape à faire dans ACE. Tout d'abord, il faut choisir les modules physiques qui seront activés pour le calcul. Dans la suite, seuls les modules Flow, Heat Transfer, Chemistry/Mixing et Radiation seront sélectionnés.

Plusieurs types de conditions sont à définir :

- Volume Conditions : Quel matériau/fluide compose l'élément volumique ? Quelles sont ses propriétés thermodynamiques ? Comment sont-elles calculées ? Y a-t-il des réactions en phase gaz ?
- Boundary Conditions : Quel fluide arrive en entrée ou en sortie ? Dans quelles conditions ? Une paroi est-elle soumise à un flux de chaleur ? Y a-t-il des réactions surfaciques ?
- Initial Conditions : Dans quelles conditions initiales sont les éléments volumiques ?

Quand toutes les conditions sont proprement établies, il ne reste plus qu'à spécifier à ACE les modalités de calcul comme le nombre d'itérations, le critère de convergence, le type de solveur utilisé... Enfin, les variables calculées et qui pourront être affichées doivent être choisies. Le calcul peut finalement être lancé. Il est possible de suivre l'évolution des résidus grâce à l'interface du logiciel. Une fonctionnalité intéressante de ACE est de pouvoir à tout moment afficher les résultats en faisant une sauvegarde temporaire à un instant t , sans attendre la convergence des résidus.

1.3. CFD-VIEW

Une fois le calcul fini, c'est-à-dire quand tous les résidus sont passés sous le seuil défini, le résultat peut être ouvert dans le viewer, VIEW. Le viewer de CFD-ACE permet la visualisation de toutes les variables calculées, sur des surfaces, en coupe, sur des axes, le tout représenté suivant plusieurs modes possibles (dégradés, vecteurs...). Il est aussi possible de représenter dans des graphiques les évolutions de ces variables ou encore de faire des animations.

2. Mise en place des modèles

La première étape de la mise en place du modèle consiste à définir la géométrie représentant notre problème et à la mailler convenablement. **Deux réacteurs seront modélisés**, le premier servira à développer et ajuster le mécanisme réactionnel de dépôt. Ensuite, ce modèle sera éprouvé dans un deuxième réacteur dont la géométrie sera différente. Le premier réacteur est celui pour lequel un « petit » four HERAEUS (environ 35 cm de longueur chauffée) est utilisé avec un tube réacteur de diamètre interne 24 mm (en pyrex ou en quartz suivant la température de dépôt) dans lequel est posé un porte-échantillon. Le deuxième réacteur utilise un « grand » four CARBOLITE (environ 90 cm de longueur chauffée) dans lequel est directement inséré un tronçon de gaine en zircaloy-4 (de diamètre interne environ 8 mm).

Pour le réacteur avec le four HERAEUS, qu'on appellera « petit réacteur » par la suite, deux modèles seront retenus, un très simple simulant un tube avec uniquement une paroi interne (2D) et un plus complexe (3D) modélisant le tube avec des parois interne et externe dans lequel sera placé le porte-échantillon.

Par opposition, le « grand réacteur » sera celui avec le four CARBOLITE. Un seul modèle 2D sera développé grâce à la symétrie du réacteur, notre objectif étant de recouvrir la paroi interne du tronçon de gaine.

2.1. Modèle 2D petit réacteur

Le premier modèle 2D est basique, il ne s'agit que d'un cylindre en maillage structuré reproduisant le tube réacteur (qu'il soit en quartz ou en pyrex). Le logiciel permettant de travailler avec des conditions de symétrie, c'est en fait un rectangle qui est construit. Puis, un de ses côtés longs est défini comme un axe de symétrie, comme montré en Figure IV-3. Le modèle étant très simple, il peut être complètement maillé de manière structurée sans difficulté.

Ce modèle servira principalement à tester de nouvelles conditions et à optimiser les mécanismes chimiques avant de les appliquer au modèle 3D pour validation.

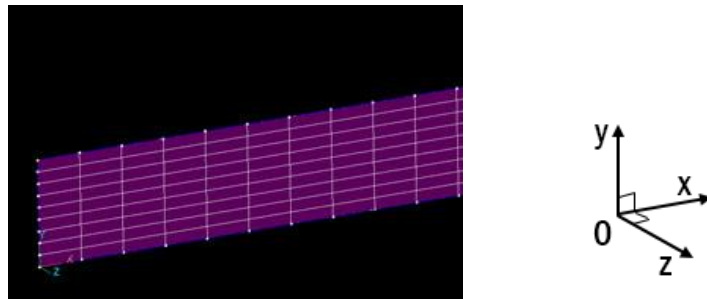


Figure IV-3 : Modèle 2D du tube simple paroi (axisymétrique suivant l'axe x)

Les conditions de calcul rentrées dans CFD-ACE sont celles issues des dépôts expérimentaux : températures, flux, pression de référence, composition et caractéristiques du flux gazeux en entrée par exemple.

2.2. Modèle 3D petit réacteur

Le deuxième modèle, celui en 3D est plus compliqué. Il reproduit le réacteur avec un tube de quartz ou pyrex placé dans le four court, avec un porte-échantillon placé dans le tube.

Le tube dans lequel est posé le porte-échantillon est symétrique par rapport au plan vertical coupant le tube en deux dans sa longueur. Seule une de ses deux moitiés est donc modélisée, étant donnée la symétrie. La modélisation du réacteur utilisé pour la partie expérimentale s'est faite progressivement, évoluant au fur et à mesure des simulations et des résultats obtenus. Finalement, le réacteur est scindé en 4 éléments, comme on peut le voir en Figure IV-4 :

- Le tube réacteur en quartz ou pyrex d'une certaine épaisseur ;
- Le four ;
- Le porte échantillon en acier placé dans le tube ;
- La phase gaz.

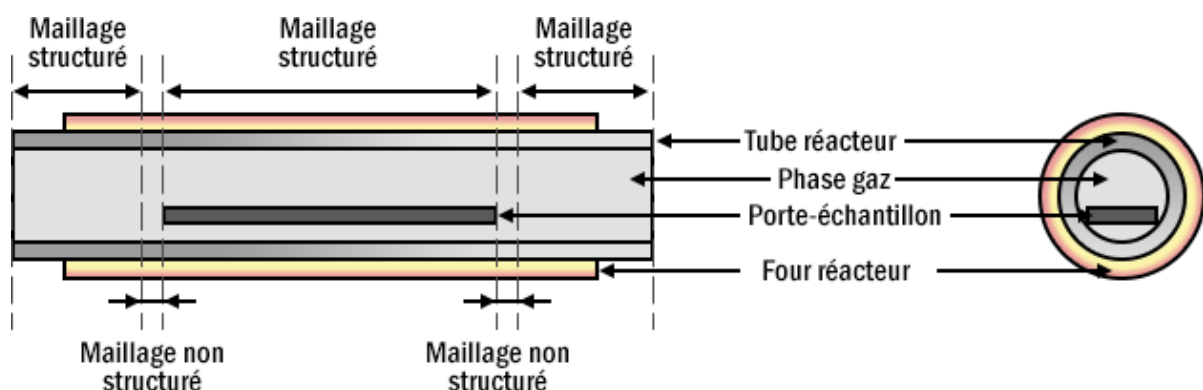


Figure IV-4 : Schéma simplifié de la modélisation 3D du réacteur sous CFD-ACE (la longueur du four réacteur étant d'environ 35 cm, la longueur du tube réacteur d'un peu plus de 90 cm et son diamètre interne de 24 mm)

Le four est représenté par une lame d'air d'une certaine épaisseur, dont la surface interne est en contact avec le tube. Une condition de chauffage par rayonnement est appliquée sur la surface externe. C'est la température de rayonnement qui peut être ajustée. La longueur du four ainsi modélisé est plus petite que la longueur réelle du four (il y a une certaine distance isolante entre les éléments chauffants et le carénage du four). Une lame d'air supplémentaire est censée « atténuer » le profil thermique imposée par l'élément rayonnant, notamment sur ses côtés, pour que le profil soit moins abrupt. Pour des raisons de convergence plus rapide, la lame d'air est décrite comme un solide ayant toutes les propriétés de l'air gazeux. En le définissant comme un fluide, il faudrait résoudre des problèmes d'écoulement, ce qui ralentirait beaucoup les calculs pour un résultat qui ne nous intéresse pas.

Le porte-échantillon est une lame d'acier en acier inoxydable qui sera considérée non pas posée dans le four comme dans nos expériences, mais physiquement "soudée" sur toute son épaisseur à la paroi du tube. La lame n'est plus en contact par seulement ses deux arêtes latérales basses, mais plutôt par ses deux faces latérales. Les contacts ponctuels sont en effet source de divergence lors de la résolution des éléments finis. Les deux configurations sont présentées en Figure IV-5.

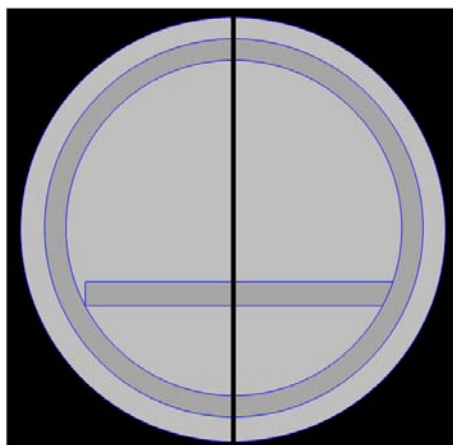


Figure IV-5 : Schéma en coupe des configurations réelle (à gauche) et simulée (à droite) du contact entre le porte-échantillon en acier et le tube en quartz

Le maillage du réacteur est structuré. Cependant, face aux différentes sections imposées (voir Figure IV-6), soit par le tube vide, soit par le tube avec le porte-échantillon, deux éléments de maillage non structuré ont été positionnés pour faire raccord entre les zones de maillage structuré, avec et sans porte-échantillon. En effet, pour qu'un maillage structuré soit mis en place, il est obligatoire d'avoir un nombre de nœuds (et d'éléments volumiques) identique entre les deux surfaces à joindre, ce qui n'est clairement pas le cas en Figure IV-6.

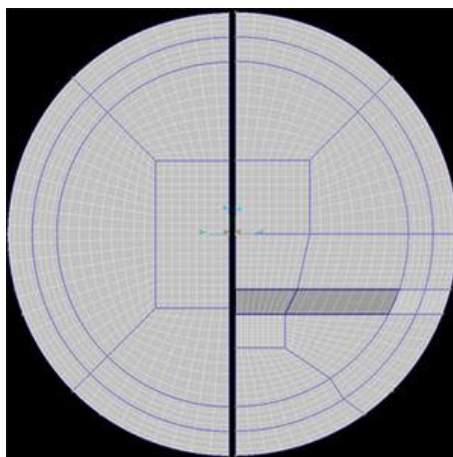


Figure IV-6 : Comparaison en coupe des deux maillages à raccorder, dans le four sans porte-échantillon (à gauche) et dans le four avec le porte-échantillon (à droite)

Les conditions de calcul rentrées dans CFD-ACE sont celles issues des dépôts expérimentaux.

2.3. Modèle 2D grand réacteur

Il s'agit du même type de géométrie que le modèle 2D du petit réacteur. Elle a été adaptée pour correspondre aux dimensions des tronçons de gaine utilisés. Le profil isotherme appliqué en paroi externe de tube réacteur correspond à celui mesuré sur le grand four CARBOLITE.

C. Mécanisme chimique

1. Modélisation sous CFD-ACE : la chimie et les données

Aucun mécanisme élémentaire précis n'a été avancé dans la littérature pour rendre compte de la croissance de carbures de chrome ou de chrome métallique par décomposition du précurseur BBC ou BEBC. L'influence éventuelle de la présence du toluène sur le mécanisme n'a pas non plus été expliquée. Une réflexion sur le mode de décomposition du précurseur et la croissance du revêtement avait été engagée par Maury et al. [84], ce qui donne déjà des pistes pour les réactions à envisager. D'autres travaux de la littérature, principalement celle du CIRIMAT fournit des calculs à l'équilibre thermodynamique, avec uniquement les réactifs de départ et les produits d'arrivée, sans précision sur les étapes intermédiaires.

Dans toute la suite, l'hypothèse sera faite que le mécanisme peut être scindé en deux jeux de réactions : les réactions uniquement en phase gazeuse, ou homogènes et les réactions mettant en jeu des espèces surfaciques en plus d'espèces gazeuses, ou hétérogènes. Les réactions homogènes seront entrées comme condition volumique et les réactions de surface comme condition limite surfacique dans CFD-ACE.

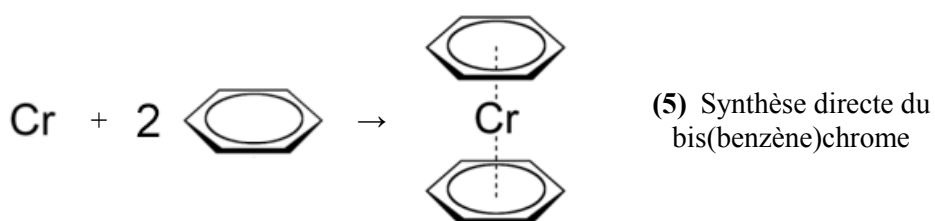
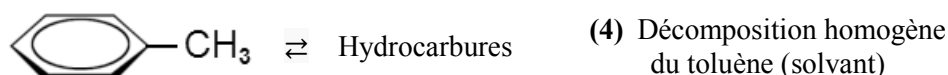
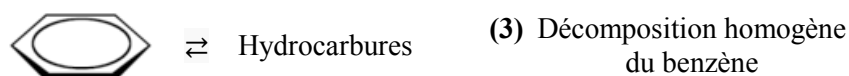
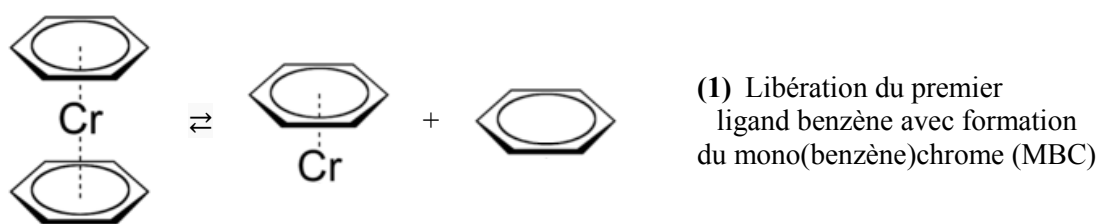
La modélisation du mécanisme sous CFD-ACE requiert l'identification de réactions chimiques puis l'estimation :

- Pour chacune de ces étapes des constantes de vitesse de réaction ;
- Des paramètres de Lennard-Jones (diamètre de collision et énergie caractéristique) de chaque molécule impliquée ;
- Des propriétés thermodynamiques de chaque molécule impliquée, sous forme polynomiale.

Il existe des bases de données fournissant les paramètres de Lennard-Jones et les propriétés thermodynamiques d'un certain nombre de molécules usuelles et d'autres moins courantes, notamment grâce aux contributions de la communauté scientifique travaillant sur la combustion d'hydrocarbures. Par exemple, plusieurs mécanismes complets de décomposition du toluène en phase homogène existent, avec toutes les données liées aux molécules impliquées. Par contre, pour ce qui est du BBC ou BEBC et des molécules apparentées, quasiment aucun renseignement n'est disponible.

2. Réactions homogènes possibles

Le mécanisme discuté dans ce chapitre concerne le composé parent de cette famille de bis(arène)chrome, c'est-à-dire le bis(benzène)chrome (BBC). Il s'applique à d'autres dérivés de cette série tel que le bis(éthylbenzène)chrome (BEBC). Il pourrait même être élargi aux bis(arène)M (où M est un métal de transition) puisque des résultats très similaires ont été obtenus avec des bis(arène)vanadium [161]. La littérature s'accorde pour considérer que la décomposition du BBC passe par la rupture des liaisons Cr-C₆H₆ avec la libération des deux ligands benzène qui sont des molécules relativement stables. Aux vues des connaissances du précurseur, de sa géométrie et des conditions DLICVD (présence de solvant par exemple), quelques réactions sont envisageables en phase homogène.



Les deux réactions pressenties majoritaires en phase homogène sont (1) et (2) dans le sens direct. Le sens indirect de ces deux réactions, (-1) et (-2), correspond à la réaction (5). Il s'agit d'une méthode de synthèse directe du bis(benzène)chrome, découverte par Timms [162]. Du chrome est vaporisé à 1500 °C sous 10⁻² Pa puis est condensé sur une surface refroidie à l'azote liquide en présence de vapeurs de benzène. Cette réaction ne prenant place que sous ces conditions expérimentales très particulières, elle est à rejeter dans notre cas. La réaction (5) étant écartée du mécanisme, les réactions (-1) et (-2) aussi. De plus, la perte du deuxième ligand aromatique à partir du mono(benzène)chrome (réaction (2)) devrait conduire à former de la poudre de chrome métallique (nucléation en phase homogène) que nous n'avons pas observée expérimentalement, ce qui révèle le caractère mineur de cette réaction.

L'énergie moyenne de liaison Cr-Benzène (environ 40 kcal.mol⁻¹) est nettement plus faible que celle des liaisons C-C du cycle (124 kcal.mol⁻¹) et C-H (112 kcal.mol⁻¹). C'est donc celle qui a tendance à rompre en premier dans la mesure où il n'y a pas un mécanisme concerté intramoléculaire. Le Tableau IV-1 montre qu'exceptée une référence ancienne [163], tous les auteurs s'accordent sur le fait que l'enlèvement du premier ligand du BBC demande plus d'énergie que le deuxième, par exemple 63 et 16 kcal.mol⁻¹ d'après [119]. La différence est significative mais la dispersion des données est grande en fonction des conditions de mesure ou des méthodes de calcul (spin, configuration et état électroniques). La même évolution est constatée pour les énergies de liaison des espèces ioniques, cette fois pour toutes les références (voir Tableau IV-1). L'existence de Cr(C₆H₆) est confirmée par de nombreux auteurs [48, 119, 164, 165] et donc sa formation en phase vapeur, soit la réaction (1), et son transport jusqu'à la surface sont justifiés.

Tableau IV-1 : Energies des liaisons et moyenne pour le BBC neutre Bz₂Cr et pour le cation Bz₂Cr⁺

Espèces neutres				Espèces cationiques			
BzCr–Bz kcal.mol ⁻¹	Cr–Bz kcal.mol ⁻¹	Moyenne kcal.mol ⁻¹	Réf.	BzCr ⁺ –Bz kcal.mol ⁻¹	Cr ⁺ –Bz kcal.mol ⁻¹	Moyenne kcal.mol ⁻¹	Réf.
-	-	40,5	[166]	81	-	-	[166]
23 ^a	55 ^a	39,0	[163]	92	23	57,5	[163]
62,5 ^b	15,9	39,2	[119]	55,3	40,6	48,0	[167]
70,1	8,3	39,2	[164]	81,8	42,4	62,1	[164]
64,1	1,4	32,8	[168]	57,9	39,2	48,6	[168]
-	2,3	-	[169]	-	40,1	-	[169]
					53,0	-	[170]
					37,4	-	[171]

a) Le mono(benzène)chrome Cr(C₆H₆) est supposé être un radical.

b) Calculé à partir de la différence 2*Moyenne - (Cr–Bz).

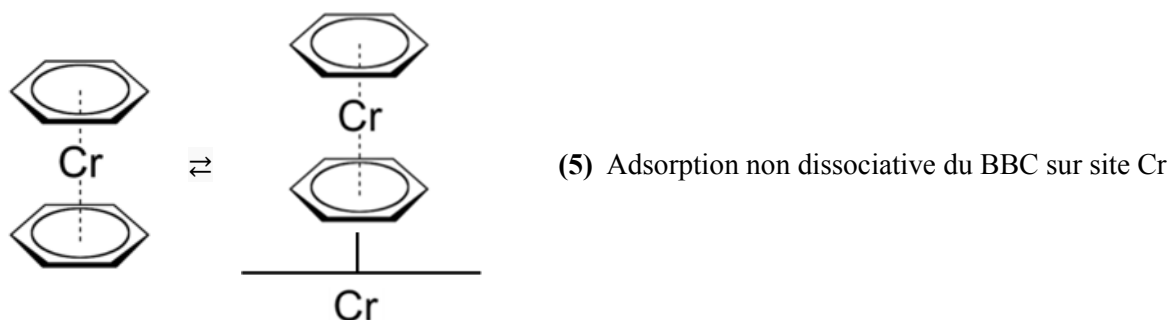
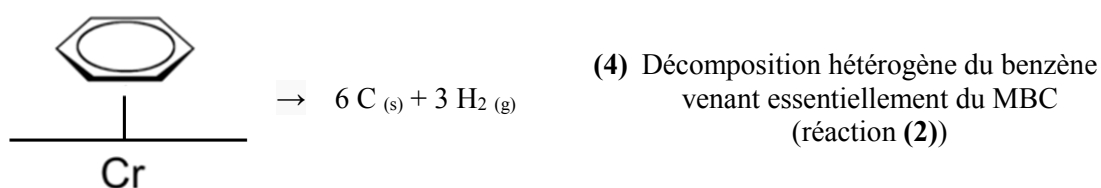
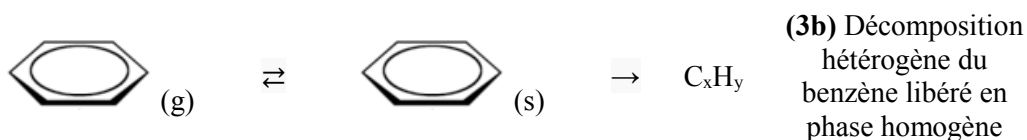
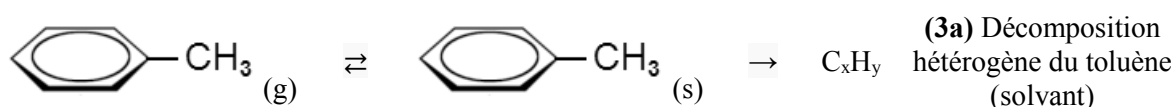
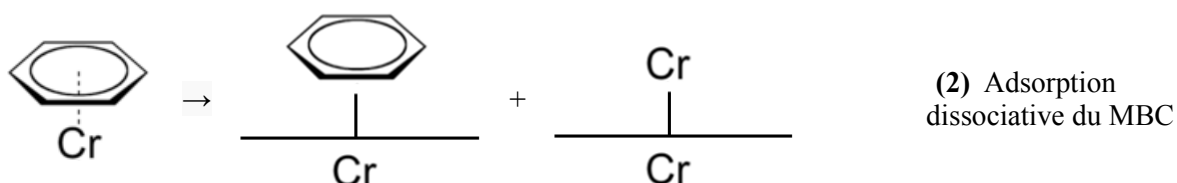
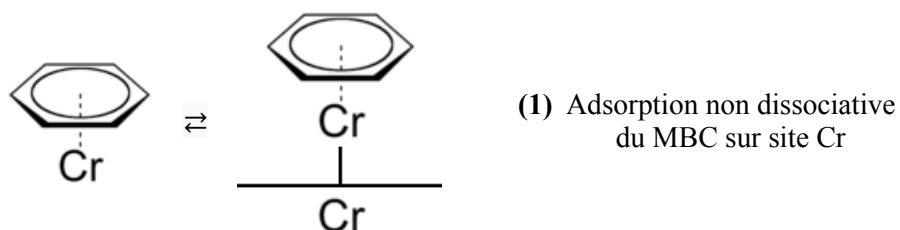
La réaction (2) nous semble par contre moins probable car la température est particulièrement basse (environ 450 °C) pour former du chrome atomique en phase vapeur et nous n'avons pas observé expérimentalement la formation de poudre de chrome qui pourrait résulter d'une nucléation en phase homogène. Cette réaction (2) sera donc négligée.

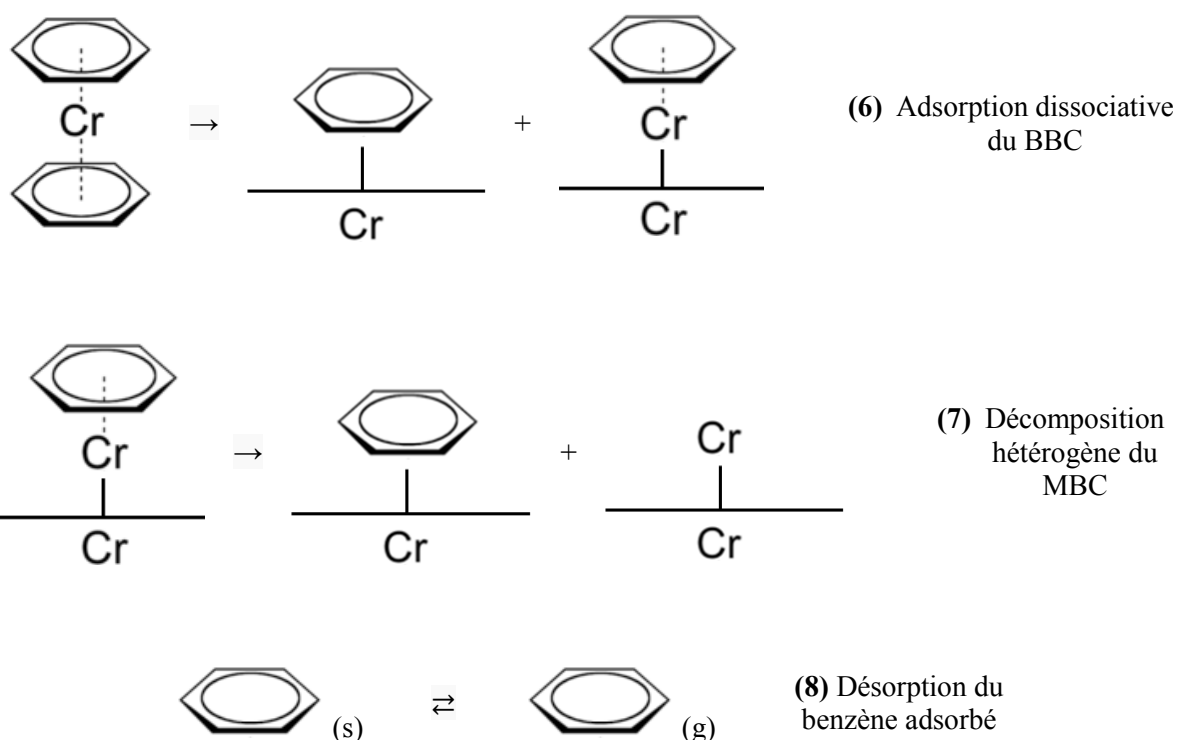
Après vérifications expérimentales et bibliographiques, les réactions (3) et (4) sont à écarter (voir le paragraphe C.4.2. de ce chapitre). Il s'agit en fait de la température de travail lors de nos dépôts qui est trop basse (< 600 °C) pour mener à la pyrolyse en phase homogène des composés aromatiques.

La réaction principale à considérer en phase homogène serait donc la réaction (1).

3. Réactions hétérogènes possibles

En utilisant des précurseurs organométalliques comme dans ces procédés DLI-MOCVD, les réactions de surface sont plus difficiles à identifier. Voici une liste, non exhaustive, des réactions hétérogènes susceptibles de se passer avec le système chimique considéré. Les étapes de désorption de certains produits ne sont pas forcément explicitées ici.





Les réactions (1) et (2) mettent en scène l'adsorption du mono(benzène)chrome sur la surface. La réaction (1) couplée à la réaction (7), tout comme directement la réaction (2) aboutissent à des entités nourricières du film que sont le chrome et le benzène chimisorbés, l'aromatique subissant la décomposition hétérogène (réaction (4)) qui produit le carbone incorporé dans le dépôt. On peut quand même supposer, tout comme pour le BBC, que l'adsorption du MBC est essentiellement dissociative (réaction (2)) compte tenu de la faible énergie de liaison Cr-Bz dans le MBC ($\leq 15 \text{ kcal.mol}^{-1}$ d'après le Tableau IV-1), ce qui rend la participation de la réaction (7) minoritaire dans le mécanisme.

La réaction (4) (et donc très probablement par extension les (3a) et (3b)) constitue la réaction source du carbone incorporé dans les films, sous réserve de passer dans les deux cas par une étape d'adsorption. Comme il a été montré que la teneur en carbone des revêtements MOCVD et DLI-MOCVD avec un même bis(arène)chrome était la même, il est raisonnable de penser que le solvant aromatique ne contribue pas à la quantité de carbone incorporé (réaction (3a)) et par analogie la réaction (4) est tout aussi négligeable.

Une autre source d'incorporation du C qui est beaucoup plus probable que ces réactions (3) et (4) est la réaction (2) où le ligand benzène est déjà adsorbé sur la surface. De plus, il a été montré dans les conditions CVD que le carbone provenait du cycle aromatique et non des groupements aliphatiques substitués sur le cycle (expériences avec des précurseurs comme $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ ou encore $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5)_2$ qui donnèrent aussi des carbures de type Cr_7C_3 , voir le paragraphe B.1.1. du chapitre sur la bibliographie). Nous montrons aussi au paragraphe C.4.3. de ce chapitre que la pyrolyse du toluène est négligeable dans ces conditions CVD, notamment $T < 600^\circ\text{C}$. De plus, pour que les réactions (3a) et (3b) soient significatives, il faudrait au préalable considérer l'adsorption du toluène et/ou du benzène sur la surface de Cr. Or il a été montré que la désorption du benzène sur une surface de Mo (système chimique apparenté) était en compétition avec la décomposition hétérogène de l'aromatique, cette décomposition ayant une plus grande énergie d'activation, ce qui favorise la désorption [95]. Les réactions (3a) et (3b) jouent donc probablement un rôle négligeable, alors que la (8) correspondant à

désorption moléculaire du benzène ne doit pas être négligée. Elle est en compétition avec la réaction (4) de décomposition hétérogène du benzène.

Concernant la réaction (4), le benzène chimisorbé sur la surface pourrait simplement être celui issu des réactions (2) et (7) (cette dernière venant des réactions (1) et (6)). Cette réaction (4) aurait donc une probabilité forte d'être la source carbone incorporé.

Les réactions (5) et (6) (et par conséquent la (7)) doivent être minoritaires, de par leur unique réactif, le BBC qui est supposé être décomposé très rapidement en phase gazeuse. Une étude sur l'adsorption et la décomposition du BBC sur une surface de Ni (100) a montré, certes dans des conditions différentes de la CVD, que le BBC se dissocie sur la surface du métal à 47 °C en libérant du benzène qui ensuite désorbe [92]. Cela rend la réaction (5) (adsorption non dissociative) assez improbable mais cela supporte la réaction (6). Cependant, cette réaction (5) méritait d'être considérée car l'entité ainsi adsorbée n'est pas complètement exotique ou fictive. Elle rappelle en effet la structure des complexes sandwich de Decker (arène)Cr(arène)Cr(arène) [172]. La réaction (6) reste potentiellement à considérer, probablement avec un rôle inférieur car le taux de décomposition du BBC en phase homogène est jugé important.

Les réactions hétérogènes principales à prendre en compte seraient donc :

Réaction (2) : Adsorption dissociative de MBC ; source de Cr (et indirectement de C)

Réaction (4) : Décomposition hétérogène du benzène ; source de C

Réaction (6) : Adsorption dissociative du BBC (rôle mineur)

Réaction (7) : Décomposition hétérogène du MBC ; source de Cr (et indirectement de C, rôle mineur)

Réaction (8) : Désorption du benzène

L'action d'additifs soufré (thiophénol) et chloré (hexachlorobenzène) a montré son intérêt en favorisant le dépôt de chrome métallique cristallisé aux dépens des carbures de chrome amorphes. Chaque additif est supposé agir de la même manière en créant une compétition d'occupation de sites surfaciques avec les ligands benzène libres ou le mono(benzène)chrome (ce dernier tournant son atome de chrome vers la surface pour sa potentielle adsorption) ou en induisant des effets électrostatiques par leur caractère nucléophile lorsqu'ils s'adsorbent sur des sites voisins, qui affaiblissent l'interaction benzène-surface, favorisant ainsi la désorption du benzène. Les ligands benzène ne pouvant s'adsorber, les sites étant occupés par l'additif, ils ne peuvent donc pas se décomposer de façon hétérogène (la décomposition homogène du benzène étant supposée impossible à cette température, voir dans la suite de ce chapitre le paragraphe C.4.2.). C'est probablement la réaction (4) source directe de C qui est bloquée par la compétition d'adsorption. Cependant, les dépôts de chrome métallique contenant un pourcentage non négligeable de carbone incorporé, l'action des additifs ne doit pas être totale. Dans les cas de l'ajout d'additif nucléophile, on peut supposer que la contribution de la réaction (4) est minimisée.

4. Analyse de produits piégés

Les deux seules espèces (exceptés les additifs) utilisées dans le procédé étant le précurseur, de la famille des bis(arène)chrome et le solvant, du toluène, il faut considérer tous les produits issus de leur possible décomposition au cours du procédé de dépôt.

4.1. Décomposition thermique des bis(arènes)chrome

Plusieurs travaux antérieurs font référence à des produits issus de la décomposition thermique des bis(arène)chrome. Un certain nombre provient de littérature russe des années 1970 et 1980 qui est aujourd'hui très difficile à retrouver. Seules quelques traductions sont disponibles.

Ainsi, des travaux [173, 174], cités dans [46] font état de la pyrolyse de bis(benzène)chrome et de bis(éthylbenzène)chrome. Les produits majoritaires issus de leur décomposition seraient :

- BBC (à 450 °C) : benzène (~98 %) et toluène (~2 %) ;
- BEBC (à 350 °C) : éthylbenzène (~71 %), diéthylbenzène (~24 %), benzène (~5 %), éthyltoluène (< 1 %) et toluène (< 1 %).

S'agissant du BEBC, ces résultats ne sont pas informatifs car très probablement le BEBC utilisé était un mélange de bis(arène)chrome comme cette équipe russe l'a d'ailleurs reporté [50, 51].

La décomposition thermique d'une mole de BBC [175] libérerait un peu plus de deux moles de produits gazeux : benzène (1,95 mol), hydrogène (0,252 mol) éthylène (0,035 mol), méthane (0,018 mol), éthane (0,017 mol), propène (0,008 mol), propane (0,002 mol), toluène (0,001 mol) et butane (traces).

L'analyse en ligne de la composition de la phase gazeuse en sortie de réacteur par spectrométrie de masse [46] révèle que lors de l'utilisation de bis(benzène)chrome, la principale molécule détectée est le benzène, puis viennent l'hydrogène, le méthane, l'acétylène et l'éthylène.

Il ressort de ces trois analyses que la pyrolyse de précurseurs de la famille des bis(arènes)chrome libère :

- Très majoritairement les ligands sous leur forme originelle de molécules stables ;
- Des aromatiques apparentés aux ligands qui pour l'essentiel proviennent des bis(arène)chrome présents dans le mélange initial ;
- Des sous-produits légers de la décomposition du ligand et des aromatiques apparentés : principalement de l'hydrogène mais aussi des hydrocarbures en C₂ (éthylène, éthane) et d'autres alcanes.

Tous ces produits piégés sont soit apparentés au ligand, soit beaucoup plus légers. En ne participant pas au mécanisme ou justement en y participant de la même façon que les ligands du précurseur, ces produits ne devraient pas venir perturber le mécanisme réactionnel de dépôt.

4.2. Décomposition thermique du toluène

Des expériences en conditions réelles de dépôts par DLI-MOCVD ont été réalisées mais en injectant uniquement du toluène, tout ceci dans le but d'étudier s'il se décompose dans la gamme de températures balayées par le procédé et dans des conditions hydrodynamiques comparables. Des lames de quartz sont placées sur un porte-échantillon et après chaque dépôt un spectre de transmittance UV-Visible est enregistré. Plusieurs températures ont été testées, 500, 600, 700, 750 et 800 °C, dont certains spectres sont présentés dans le graphique à gauche en Figure IV-7. Le spectre d'une lame n'ayant pas subi de dépôt est aussi représenté (Blanc).

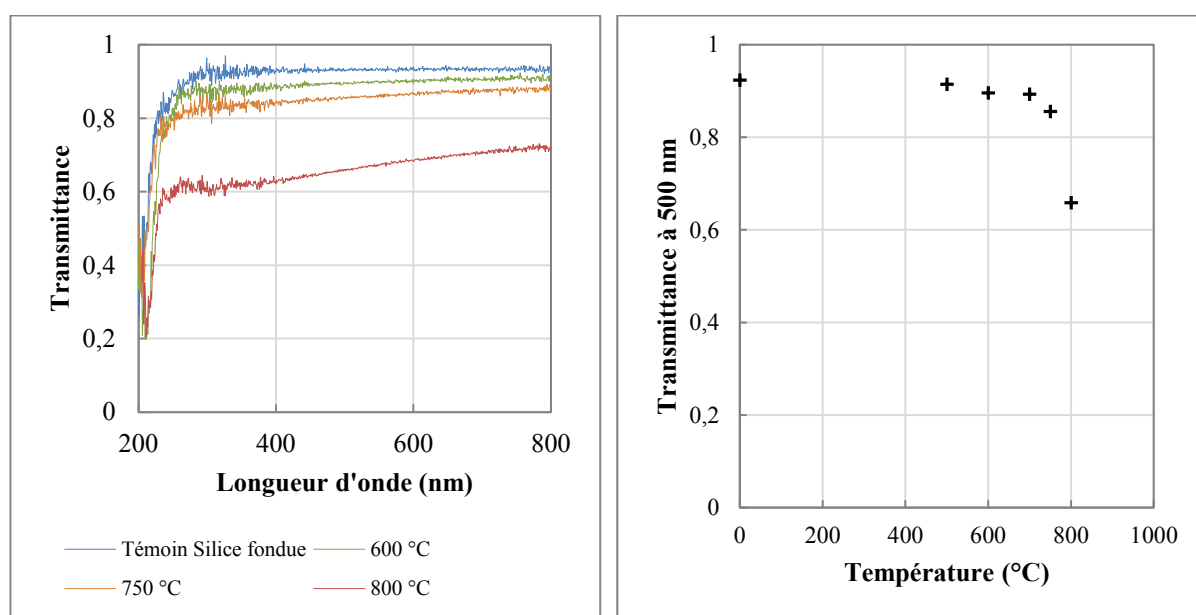


Figure IV-7 : Gauche : Spectres en transmittance de lames de quartz sans dépôt (Blanc) et après dépôt à 600, 750 et 800 °C
Droite : Evolution de l'intensité des spectres en transmittance à 500 nm avec la température

La transmittance à la longueur d'onde de 500 nm a été suivie. Il est clair que plus la température du dépôt augmente, plus la transmittance dans le visible tend à diminuer avec une décroissance abrupte à $T \geq 750$ °C. Ceci indique que la lame de quartz s'opacifie et il est légitime de penser que le toluène commence à se décomposer significativement au-delà de 750 °C pour former un film mince de pyro-carbone (Figure IV-7) et beaucoup plus vers 800 °C. Dans tous les cas, cela n'est pas gênant pour des dépôts dont la température ne dépasse pas 600 °C.

L'influence du toluène sur le mécanisme, si elle existe, ne provient donc pas de sa pyrolyse. Une expérience en présence d'un tube recouvert de carbures de chrome a été réalisée afin de déterminer si la décomposition thermique du toluène n'est pas activée par ces espèces. Il se trouve qu'à 750 °C, le comportement du toluène est toujours le même. **De plus, si le toluène ne se décompose pas en phase homogène en dessous de 600 °C, il peut aussi être fait l'hypothèse que le benzène ne se décompose pas non plus en phase homogène.** C'est d'ailleurs à partir de 750 °C que la pyrolyse du benzène a été étudiée [176].

Deux mécanismes cinétiques de décomposition du toluène [177, 178] et deux mécanismes de décomposition du benzène [144, 179] ont été successivement introduits dans le modèle 2D du petit réacteur. **La reproduction des conditions expérimentales utilisées, notamment la température de 400 à 550 °C, lors des dépôts de revêtement n'a montrée aucune trace d'une décomposition significative du benzène et du toluène gazeux.** Les produits de réaction sont tous en quantités infimes (moins de 10^{-10} en fraction molaire). Les décompositions homogènes du benzène et du toluène seront donc écartées du mécanisme réactionnel.

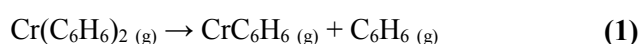
5. Mécanisme proposé

Le mécanisme réactionnel proposé est fractionné en deux parties : réactions homogènes (uniquement en phase gazeuse) et réactions hétérogènes (faisant entrer en jeu la surface en cours de croissance). Il ne prend en compte dans un premier temps que le BBC, bis(benzène)chrome. Le mécanisme adopté résulte d'une optimisation et d'une complexification progressive de la simulation :

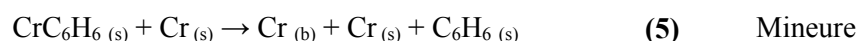
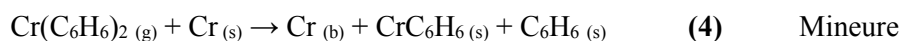
- Une réaction globale pour tout le dépôt ;
- Une réaction homogène d'ordre 1 et une réaction hétérogène ;
- Une réaction homogène d'ordre 2 (avec la présence d'un troisième corps) et une réaction hétérogène ;
- Une réaction homogène d'ordre 2 (avec un troisième corps) et deux réactions hétérogènes ;
- Une réaction homogène d'ordre 1 et cinq réactions hétérogènes.

Finalement, la solution retenue pour faciliter les simulations est **une réaction homogène d'ordre 1 et cinq réactions hétérogènes**, sans prendre en compte le toluène (solvant), uniquement le précurseur et les espèces formées en phase gazeuse :

Homogène :



Hétérogène :



Sur une surface de chrome métallique ou de carbures de chrome, les sites d'adsorption sont généralement les atomes de Cr puisque dans le cas des carbures, les atomes de C, de petite taille, s'insèrent dans les

interstices du réseau formé par l'empilement des atomes de Cr (composé interstitiel). Le benzène s'adsorbe et se chimisorbe vraisemblablement parallèlement sur la surface du Cr comme cela a été reporté par exemple sur Rh [180], Mo [95], Ni [181] et Mo₂C [182].

Dans le mécanisme réactionnel proposé ci-dessus, (b) en indice désigne un atome « bulk », recouvert par un autre atome venu s'adsorber sur le premier et (g) une espèce gazeuse. C'est donc les apparitions de Cr_(b) et C_(b) dans le mécanisme qui constituent la croissance du film. Le (s) en indice indique quant à lui une espèce adsorbée.

Ce mécanisme ne concerne que le dépôt de carbures de chrome. Pour le dépôt de chrome métallique, il suffit de considérer la réaction (3) comme minoritaire (de même pour le mécanisme à base de BEBC présenté dans la suite). L'additif utilisé pour déposer du chrome métallique est supposé agir sur la dernière étape de chaque séquence en bloquant les sites d'adsorption du benzène (libéré dans la deuxième réaction). Pour être plus explicite, il faudrait en fait rajouter une réaction entre la (2) et (3) représentant l'adsorption des molécules d'additif, entrant en compétition avec (3). Notre priorité étant le dépôt de carbures de chrome, nous nous sommes focalisés sur ce dernier.

Réaction (1) :

Il s'agit d'une réaction de type homogène. Un des deux ligands benzène du bis(benzène)chrome est relâché en phase gazeuse. Ce benzène n'est pas supposé participer au mécanisme [79, 84] et il est évacué vers la sortie du réacteur par le gaz vecteur tout comme les molécules apparentées au solvant (toluène).

Réaction (2) :

On assiste cette fois à l'adsorption dissociative d'une molécule de mono(benzène)chrome sur un atome de chrome surfacique. Elle va se dissocier en un benzène libre adsorbé et un atome de chrome surfacique (Cr_(s)) qui va enterrer l'atome de chrome (Cr_(b)) sur lequel il était venu s'adsorber, et donc va former un atome de chrome bulk. **C'est la croissance de la matrice de chrome constituant le revêtement.** Le benzène libéré reste adsorbé en surface.

Réaction (3) :

Cette réaction est cette fois le siège de l'incorporation de carbone, à travers la décomposition du ligand benzène adsorbé, libéré par la réaction précédente. Le benzène se décompose complètement en carbone bulk et dihydrogène gazeux. Le dihydrogène est en effet l'espèce majoritairement détectée en sortie de réacteur [46]. D'autres sous-produits tels que des hydrocarbures légers sont observés mais dans des proportions moindres, tout comme lors de la pyrolyse du benzène : hydrogène, acétylène et méthane [144, 176]. Ces derniers seront négligés dans la suite pour ne pas alourdir le mécanisme.

Réaction (4) :

Il s'agit de l'adsorption dissociative de BBC sur un atome de chrome surfacique, qui se décompose en une molécule de MBC et une molécule de benzène, toutes les deux adsorbées. Cette réaction est supposée jouer un rôle mineur dans le mécanisme (voir le paragraphe C.3. de ce chapitre). **La réaction (4) sera donc négligée lors de l'incorporation du mécanisme dans CFD-ACE.**

Réaction (5) :

C'est la décomposition hétérogène d'une molécule de MBC sur un atome de chrome surfacique. Le MBC se décompose en une molécule de benzène adsorbé et en un atome de chrome surfacique (Cr_(s)) qui vient enterrer l'atome de chrome sur lequel il était adsorbé, créant ainsi un atome de chrome bulk (Cr_(b)). Cette réaction est supposée minoritaire (voir le paragraphe C.3. de ce chapitre) et **sera aussi négligée lors de l'incorporation du mécanisme dans CFD-ACE.**

Réaction (6) :

Cette réaction correspond à la désorption d'une molécule de benzène adsorbée. La molécule de benzène est donc relarguée en phase gaz.

Transposition au BEBC, bis(éthylbenzène)chrome :

Le mécanisme proposé pour le BBC peut être adapté pour le BEBC en s'appuyant sur plusieurs faits de la littérature qui ont été constatés expérimentalement. Les compositions élémentaires des revêtements déposés avec le BBC ou BEBC sont similaires dans la gamme de températures étudiées, soit 400 à 500 °C (voir au chapitre III le paragraphe B.2.3. pour les mesures de composition par microsonde). D'autres expériences avaient déjà montré avant qu'en MOCVD avec du $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ [73-76] et du $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{iPr})_2$ [75], des revêtements à base de Cr_7C_3 et Cr_3C_2 étaient obtenus, bien que dans des conditions expérimentales légèrement différentes (toujours mur chaud, dans des gammes de températures équivalentes mais à $5,0 \cdot 10^2$ Pa et sans injection liquide directe). L'utilisation de réacteurs à paroi froide conduisit à des résultats similaires : Cr_7C_3 et Cr_3C_2 se forment pour des conditions expérimentales semblables [79]. La présence de ces fragments supplémentaires alkyles fixés sur les cycles benzéniques n'influe pas sur la nature du dépôt et sur les réactions dans nos conditions de dépôt, qu'elles soient en phase homogène ou hétérogène : **la source du carbone incorporé est le cycle aromatique.**

Le mécanisme proposé pour le BEBC est donc le même en procédant seulement à la substitution de C_6H_6 par EtC_6H_5 . Pour des commodités d'écriture, le groupement éthyle qui était greffé au BEBC se transformerait en éthylène C_2H_4 qui n'est pas censé se décomposer dans la suite car il se désorberait, ce qui est en accord avec le fait que c'est le sous-produit de type C_xH_x avec $x < 6$ le plus abondamment analysé en sortie de réacteur [175].

Toutes ces réactions présentées ne sont pas forcément totales, c'est-à-dire qu'une certaine proportion de BBC ou BEBC injecté en entrée reste intacte jusqu'à la sortie du réacteur, ce qui permet de le recycler ensuite. De même, plusieurs sous-produits de ces réactions sont récupérés lors du piégeage. Comme l'analyse des produits piégés l'a montrée antérieurement, les seules espèces produites par ce mécanisme, sont soit des hydrocarbures légers, soit des molécules apparentées au ligand du précurseur.

L'expérience a montré que les groupements alkyles, quelle que soit leur nature, fixés sur un des cycles benzéniques du précurseur n'ont pas d'influence sur la nature du dépôt. Donc, que le précurseur soit une molécule de BBC, de BEBC, ou une molécule différente comprise dans le mélange commercial de BEBC, son influence est la même sur le mécanisme cinétique réactionnel. D'ailleurs ce mécanisme est proposé pour l'ensemble des bis(η^6 -arène) M (M = métal de transition) puisque les résultats antérieurs du laboratoire à partir de bis(benzène)vanadium sont très similaires [161]. Dans la suite de la simulation les précurseurs BBC et BEBC seront confondus, c'est-à-dire que leurs propriétés thermodynamiques seront considérées comme identiques et un mécanisme cinétique réactionnel unique sera proposé, fonctionnant autant avec le BBC que le BEBC. Les propriétés thermodynamiques seront quant à elles calculées à partir du BBC, la littérature étant peu fournie à propos de BBC et encore moins sur BEBC.

6. Données manquantes

La définition des mécanismes réactionnels dans le logiciel de modélisation fait entrer en jeu un certain nombre d'espèces chimiques. Pour rappel, comme déjà mentionné dans le paragraphe C.1. du chapitre

IV, il faut renseigner des propriétés thermodynamiques de chaque molécule impliquée, sous forme polynomiale.

Aucune base de données ou publication de la littérature n'a pu nous fournir tous les éléments nécessaires. Plusieurs étapes de calculs seront nécessaires pour accéder aux paramètres qui nous manquent. Ces calculs se baseront soit sur des paramètres expérimentaux de la littérature dont il conviendra de vérifier l'intégrité, soit sur des valeurs que nous calculerons directement, en essayant de les comparer indirectement avec des paramètres expérimentaux. En effet, le peu de données que fournit la littérature à propos du bis(benzène)chrome montre une certaine divergence.

Les propriétés à obtenir pour la création des espèces dans CFD-ACE sont :

- Variation avec la température de la capacité calorifique molaire C_p ;
- Variation avec la température de l'enthalpie molaire H_m ;
- Variation avec la température de l'entropie totale S_t .

Tous ces paramètres sont à calculer pour le bis(benzène)chrome gazeux et pour le mono(benzène)chrome gazeux. Bien que le bis(benzène)chrome solide n'entre pas en jeu dans la simulation CFD-ACE (il est considéré comme déjà évaporé dans le mécanisme), nous calculerons aussi certaines de ces propriétés, requises pour le calcul de celles du bis(benzène)chrome gazeux. La gamme de température de 298 K à 1000 K pour la capacité calorifique est nécessaire, afin d'être un peu plus large que les températures de nos dépôts, qui vont jusqu'à 823 K.

Ces trois propriétés, devront être exprimées suivant le formalisme de CFD-ACE, le même utilisé dans le code de la NASA concernant les équilibres chimiques [183] :

$$\frac{C_p(T)}{R} = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4 \quad (1)$$

$$\frac{H_m(T)}{RT} = a_1 + \frac{a_2}{2} T + \frac{a_3}{3} T^2 + \frac{a_4}{4} T^3 + \frac{a_5}{5} T^4 + \frac{a_6}{T} \quad (2)$$

$$\frac{S_t(T)}{R} = a_1 \ln(T) + a_2 T + \frac{a_3}{2} T^2 + \frac{a_4}{3} T^3 + \frac{a_5}{4} T^4 + a_7 \quad (3)$$

Avec T la température et R la constante universelle des gaz parfaits, prise égale à $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Deux jeux de sept coefficients seront en fait utilisés, car ces équations sont à définir sur deux gammes de température.

Il est important de remarquer que le calcul de ces paramètres va nous permettre d'accéder aux propriétés thermodynamiques de ces trois composés, ce qui signifie que ce ne seront plus de simples estimations qu'utilisera le logiciel de simulation CFD-ACE dans la suite, mais des valeurs beaucoup plus fidèles. En plus de l'aspect cinétique, il sera possible de faire des calculs à l'équilibre thermodynamique. Le détail de l'obtention de ces données ainsi que les données en elles-mêmes sont présentés en annexe D.

D. Optimisation et validation

Maintenant que tous les paramètres manquants à la simulation ont été évalués ou calculés, il est possible de procéder à une optimisation du modèle, pour vérifier que les conditions choisies sont cohérentes et précises. Il convient aussi de le valider en l'éprouvant sur une géométrie et des conditions expérimentales différentes. Deux grands aspects ont été optimisés, la modélisation des éléments chauffants, afin de reproduire correctement le profil des températures mesurées dans le réacteur, et celle du mécanisme réactionnel, pour simuler les épaisseurs de revêtement déposées.

1. Optimisation thermique

Deux modes de chauffage différents ont été appliqués, suivant le modèle considéré. Pour les modèles 2D, la paroi externe est soumise à un profil isotherme variant suivant l'abscisse réacteur. Dans le modèle 3D du petit réacteur, c'est un élément rayonnant à la température du four qui a été appliqué. Le profil thermique a été ajusté pour correspondre à la mesure expérimentale, comme montré en Figure IV-8.

Les conditions de mesure des profils expérimentaux ont été reproduites dans le logiciel de simulation et comparées aux véritables profils expérimentaux. Ces derniers ont été acquis avec un thermocouple classique, introduit dans le tube réacteur. Il n'y a donc pas de moyen de savoir s'il était en contact avec la paroi du tube ou non, seule l'abscisse la mesure était accessible. La simulation a donc été ajustée de manière à ce que le faisceau de courbes calculées prises au niveau de la paroi interne du tube et au milieu de la veine gazeuse comprenne la mesure expérimentale. Pour cela, plusieurs modes de chauffage différents ont été comparés dans la simulation et leur longueur ajustée. C'est finalement un élément fournissant uniquement un chauffage radiatif qui a été choisi. Sa longueur pour le modèle du petit réacteur est légèrement inférieure à la longueur du four utilisé expérimentalement (le four dispose d'une couche d'isolant et d'un carter de protection métallique en plus de l'élément chauffant).

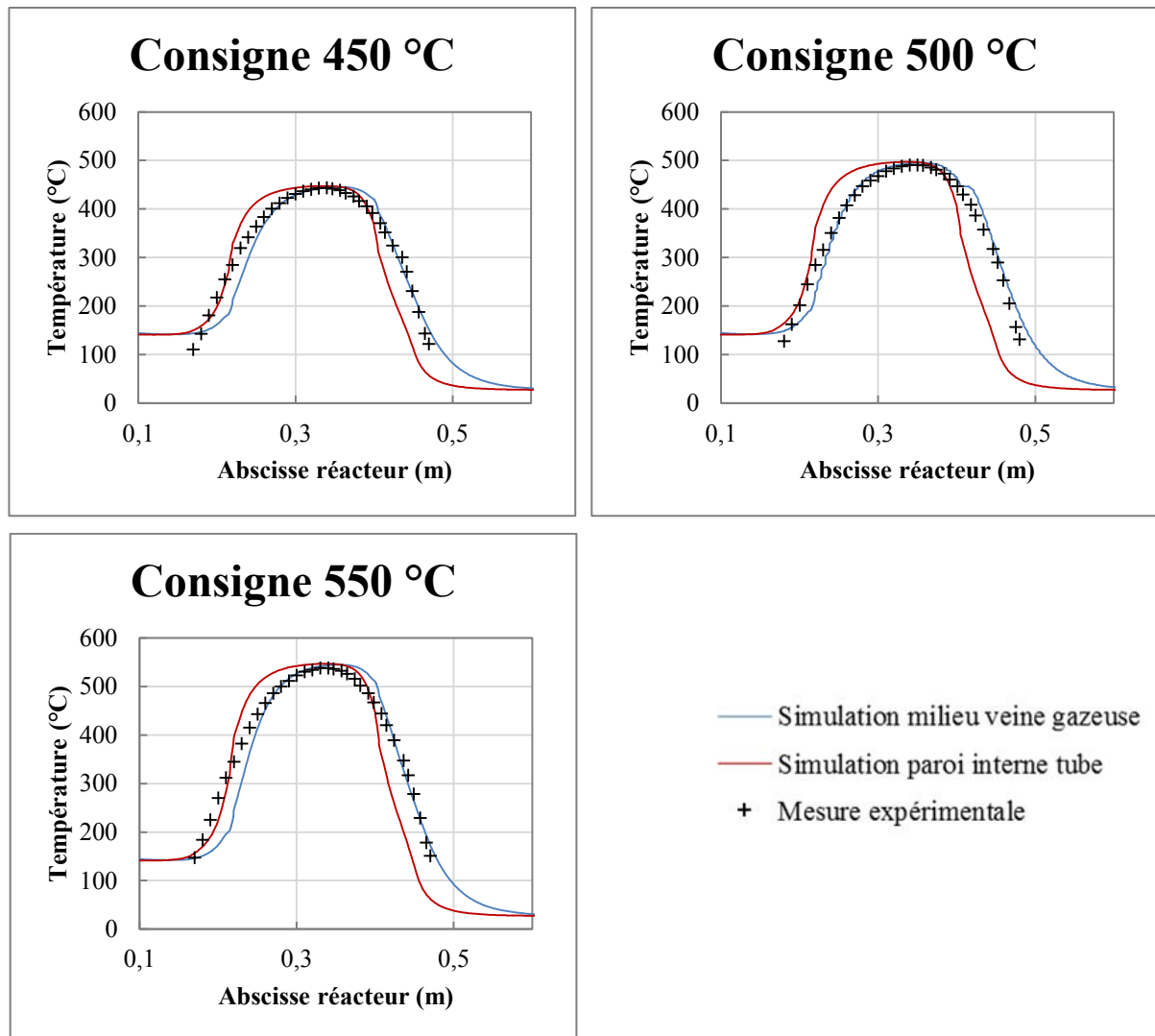


Figure IV-8 : Comparaison des profils thermiques mesurés dans le petit four (HERAEUS gris) avec la modélisation de la mesure (profils pris en milieu de veine gazeuse et en paroi interne de tube) pour trois températures de consigne du four (450, 500 et 550 °C)

Quand ce mode de chauffage par rayonnement est introduit dans le modèle 3D avec les conditions de dépôt, le doigt froid créé par l'injection d'une phase gazeuse (plus froide que la consigne du four) a un effet significatif. Non seulement les maxima des profils sont décalés vers l'aval du réacteur, mais ils présentent aussi une différence de température entre la consigne du four et la surface du porte-échantillon de plus de 50 °C, que la consigne soit de 450, 500 ou 550 °C. Cet effet est visible en Figure IV-9 et en Figure IV-10.

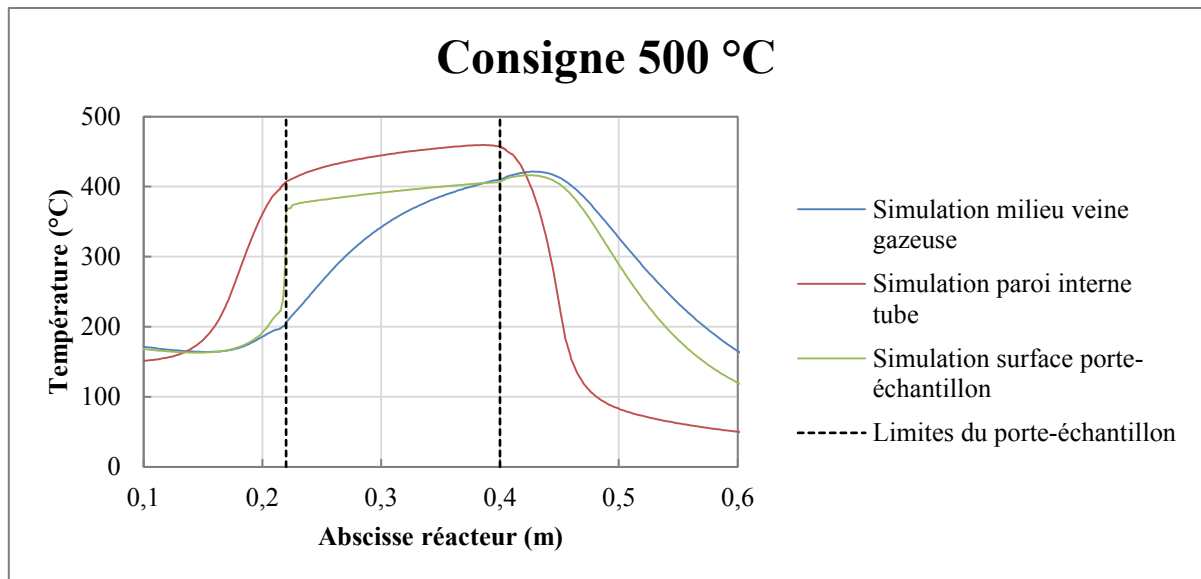


Figure IV-9 : Profils thermiques à divers endroits du réacteur en conditions de dépôt pour une consigne de four de 500 °C
La position du porte-échantillon est repérée par des pointillés (zone quasi-isotherme)

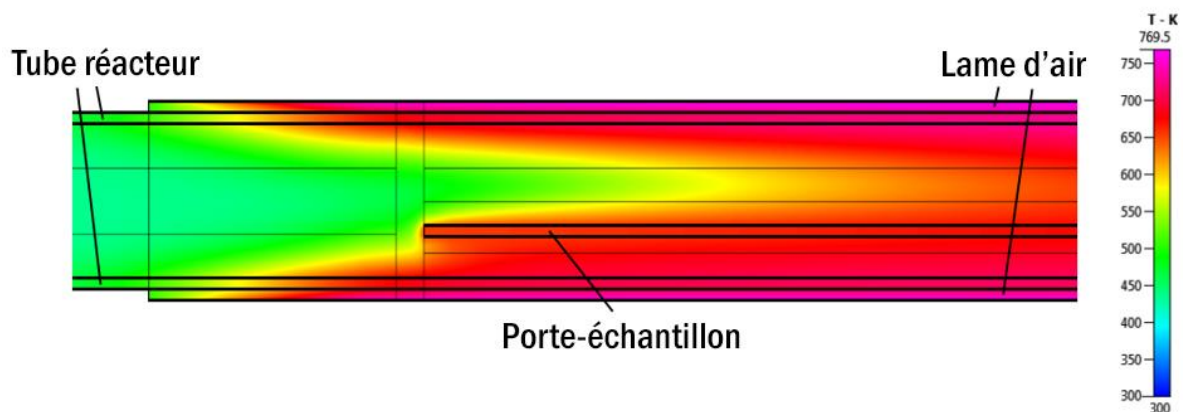


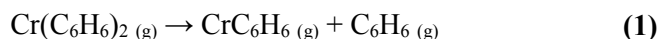
Figure IV-10 : Illustration du phénomène de doigt froid (vue en coupe du profil du modèle 3D), représentation en couleur de la température au sein du réacteur (diamètre interne de 24 mm et flux gazeux allant de la droite vers la gauche)

Une fois le modèle 3D du petit réacteur optimisé du point de vue de la thermique, le profil des températures trouvées sur le long de la veine gazeuse qui passe au milieu de la surface du porte-échantillon a été enregistré pour toutes les températures de consigne du réacteur. C'est ce profil qui est ensuite reporté sur la paroi externe du tube dans le modèle 2D du petit réacteur. On a donc un tube réacteur qui voit les mêmes températures sur sa paroi que le porte-échantillon du modèle 3D. L'optimisation du mécanisme se fera dans ce modèle 2D. Une fois ajusté, celui-ci sera introduit dans le modèle 3D complet.

2. Optimisation du mécanisme

2.1. Calage 2D : Réaction homogène

La réaction homogène incluse dans le mécanisme est, pour rappel, la décomposition du BBC en MBC, avec la libération en phase gaz d'un des deux ligands benzène :



Le formalisme de type Arrhenius a été choisi pour renseigner la vitesse de cette réaction homogène :

$$k = A * T^n * \left(\frac{P}{P_{atm}} \right)^m * \exp \left(\frac{-E_a}{RT} \right)$$

Avec :

- k la vitesse de réaction ;
- A une constante pré-exponentielle ;
- T la température ;
- n l'exposant de la dépendance à la température ;
- P la pression ;
- m l'exposant de la dépendance à la pression ;
- P_{atm} la pression atmosphérique ;
- E_a l'énergie d'activation ;
- R la constante des gaz parfaits.

Dans toute la partie simulation, la dépendance à la pression sera négligée et les vitesses de réactions pourront alors s'écrire :

$$k = A * T^n * \exp \left(\frac{-E_a}{RT} \right)$$

Pour la réaction homogène (1), **l'exposant n de la dépendance à la température a été pris égal à 0**, dans la mesure où c'est une réaction qui ne compte qu'un seul réactif (**mono-moléculaire**). Une valeur de 0,5 aurait été choisie dans le cas d'une réaction bi-moléculaire (en vertu de la théorie cinétique des gaz).

Les valeurs des constantes cinétiques proposées devront être choisies pour que **la réaction homogène de décomposition du précurseur soit limitante**, ce qui est cohérent avec le fait que c'est la liaison Cr-ligand la plus énergétique qu'il faut rompre, soit BzCr-Bz, la première liaison Cr-ligand du BBC. C'est précisément ce qui est observé expérimentalement lorsque du réactif non transformé est retrouvé en sortie de réacteur au niveau du piège. De plus, afin de respecter les tendances prévues par les simulations à l'équilibre thermodynamique, le sens direct ainsi que le sens inverse de la réaction homogène seront considérés, en laissant le calcul de la constante cinétique de réaction dans le sens inverse à CFD-ACE suivant l'équilibre thermodynamique. Il se trouve, que tout comme les simulations qui avaient déjà été faites [85] et celles réalisées pour l'occasion sous FactSage, **le sens favorable de la**

réaction homogène dans les conditions expérimentales de dépôt entre 400 et 600 °C est le sens direct. Expérimentalement, c'est bien le cas puisque la croissance d'un revêtement est observée dans les mêmes conditions, donc le précurseur se décompose effectivement. Il faudra vérifier que la réaction écrite dans CFD-ACE respecte cela.

Les prévisions à l'équilibre thermodynamique sont les suivantes (voir aussi en Figure IV-11). Sans espèces solides considérées, la mise à l'équilibre d'une mole de BBC à 0,05 atm (environ $5,0 \cdot 10^3$ Pa) et entre 400 et 600 °C conduit à sa disparition quasi-totale (entre 10^{-3} et 10^{-6} mol) au profit du MBC et du benzène gazeux (courbes confondues sur le graphique de gauche en Figure IV-11 à environ 1 mol). Dans le cas où les espèces solides sont cette fois incluses dans l'équilibre, celui-ci tend vers la formation de C et de Cr_3C_2 solides ainsi que de H_2 gaz. Le BBC se retrouve alors dans des proportions infimes, entre 10^{-50} et 10^{-60} mol. Il faut cependant bien garder en tête que les calculs à l'équilibre thermodynamique sont représentatifs d'un état à un temps infiniment long et tendent vers l'état de la matière le plus stable thermodynamiquement. Il est clair que **le procédé de dépôt qui est utilisé avec ce système chimique est cont rôlé par la ci nétique** puisqu'il se situe en dehors des p révisions thermodynamiques (aucune trace de carbone à l'état solide en aussi grandes quantités n'a été constatée).

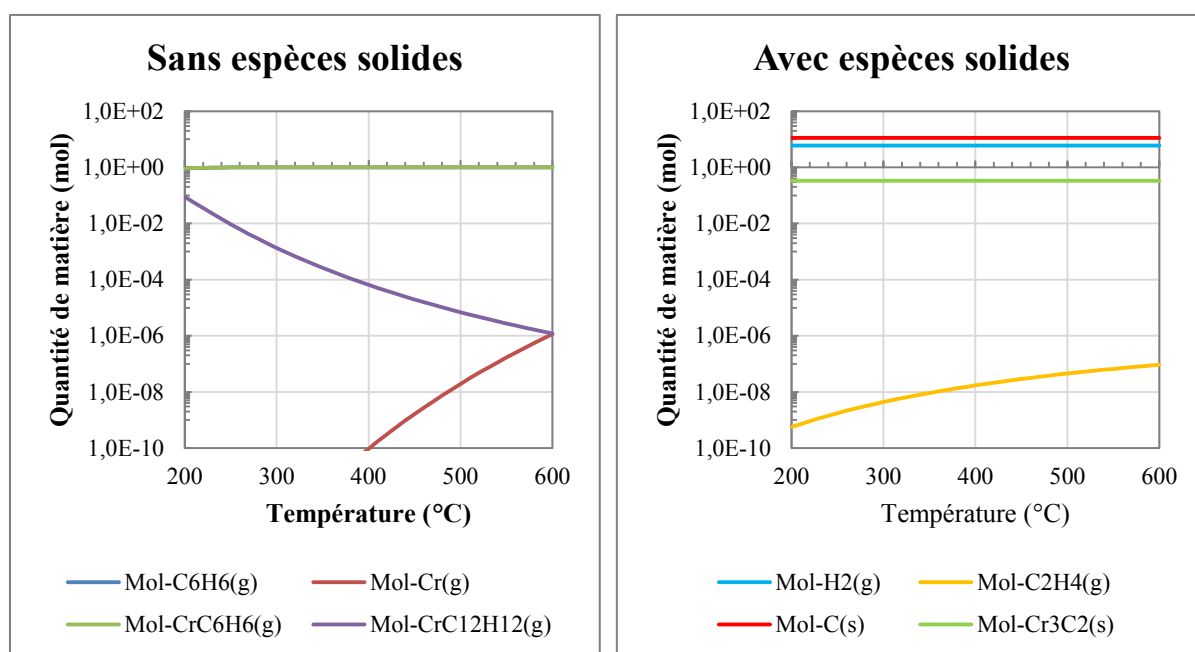


Figure IV-11 : Phases résultantes de la mise à l'équilibre thermodynamique d'une mole de BBC (sans espèces solides considérées à gauche, avec espèces solides considérées à droite). Les courbes de CrC_6H_6 et de C_6H_6 sont confondues à gauche

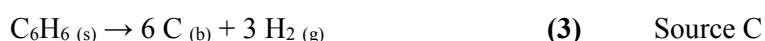
Le calage des constantes cinétiques s'est fait sur la première campagne d'essai avec six configurations différentes : 2 fréquences d'injection (10 et 20 Hz, pour un temps d'ouverture constant de 0,5 ms) et 3 températures de consigne (450, 500 et 550 °C) ont été testées. Le BBC a été utilisé comme précurseur uniquement lors de cette campagne, dissous dans du toluène. Le BEBC a été préféré dans la suite car moins limitant pour la DLICVD (voir chapitre III au paragraphe B.1.). Les constantes cinétiques ont donc été choisies afin de proposer un modèle plus robuste et adapté au BEBC, tout en correspondant aussi au BBC.

Les ajustements les plus convaincants pour le cas du BBC et du BEBC sont obtenus avec une valeur de E_a/R de 11 700 K, soit $E_a = 23 \text{ kcal.mol}^{-1}$, ce qui correspond à l'énergie d'activation apparente du mécanisme global de décomposition de BBC de 22 kcal.mol^{-1} estimée par Schuster [75]. Cette valeur de E_a est significativement plus faible que l'énergie de la première liaison Cr-Benzène de BBC de $62,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$, ce qui traduit des effets catalytiques et l'influence des réactions hétérogènes comme souvent en MOCVD. La valeur de l'énergie d'activation reste cohérente avec la molécule de BBC et avec la première réaction du mécanisme proposé (l'arrachage d'un des deux ligands benzène du BBC pour former MBC).

La valeur de la constante préexponentielle A , prise à $1,2 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ a été choisie en dernière, pour ajuster les profils d'épaisseur mesurés expérimentalement et simulés. L'ordre de grandeur de celle-ci est cohérent avec la littérature [184].

2.2. Calage 2D : Réactions hétérogènes

Sur les trois réactions hétérogènes du mécanisme introduites dans CFD-ACE, les deux premières contribuent directement à la croissance du film :



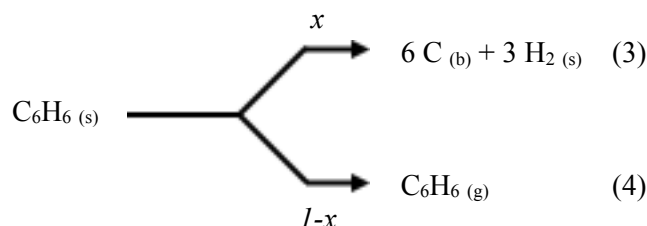
Pour ces réactions, le choix est donné entre une expression de la vitesse de réaction sous la même forme Arrhenius (voir au paragraphe précédent) et un coefficient de collage (ou SC pour Sticking Coefficient). Cette dernière méthode se base sur la probabilité de collage sur les surfaces des espèces chimiques et sur leur flux thermique (voir en Annexe C le paragraphe 3.2. à ce sujet). La vitesse de réaction k_{SC} s'écrit alors :

$$k_{SC} = \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} * T^n * \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Le procédé de dépôt étant contrôlé par la réaction homogène, limitante pour le mécanisme, les trois réactions hétérogènes peuvent être totales avec une cinétique la plus rapide possible. **La cinétique de ces trois réactions sera donc exprimée avec des coefficients de collage, et ils seront tous pris égaux à leur valeur maximale, soit 1.** Ceci correspond à un exposant n sur la température de 0,5 et à un terme exponentiel égal à 1.

Afin de faire correspondre maintenant les compositions élémentaires des revêtements (en moyenne $\text{Cr}_{0,64}\text{C}_{0,32}\text{O}_{0,02}$ en négligeant l'oxygène) mesurées par microsonde, les contributions des réactions (3) et (6) ont été ajustées, entrant toutes les deux en compétition. Le benzène adsorbé a deux possibilités, soit il est totalement décomposé en carbone et en hydrogène, soit il se désorbe, revient en phase gaz et ne participe plus au mécanisme (comme le premier ligand benzène). Un coefficient de pondération x a donc

été affecté à la réaction (3) et $1-x$ à la réaction (6). Ces deux voies sont schématisées dans le diagramme suivant.



En termes de bilan, il faut bien garder à l'esprit que pour 1 mole de Cr_7C_3 déposé il faut 7 moles de BBC, soit 14 molécules de benzène mais que 13 d'entre elles ne seront pas décomposées et se retrouveront en sortie du réacteur (seulement 7 % des ligands benzène sont décomposés).

2.3. Calage 2D : Mécanisme ajusté

Le mécanisme ainsi que les constantes cinétiques ajustées de chaque réaction sont présentés dans le Tableau IV-2. Les valeurs des constantes cinétiques y sont ajoutées telles que rentrées dans CFD-ACE.

Tableau IV-2 : Mécanisme de croissance du revêtement Cr_xC_y après calage 2D – Constantes cinétiques ajustées

N°	Réactions	A (s^{-1})	E_a/R (K)	SC
(1)	$\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2 \text{ (g)} \leftrightarrow \text{CrC}_6\text{H}_6 \text{ (g)} + \text{C}_6\text{H}_6 \text{ (g)}$	$1,2 \cdot 10^9$	$1,17 \cdot 10^4$	-
(2)	$\text{CrC}_6\text{H}_6 \text{ (g)} \rightarrow \text{Cr}_{\text{(b)}} + \text{C}_6\text{H}_6 \text{ (s)}$	-	-	1
(3) $x = 0,38$	$\text{C}_6\text{H}_6 \text{ (s)} \rightarrow 6 \text{ C}_{\text{(b)}} + 3 \text{ H}_2 \text{ (g)}$	-	-	1
(6) $1-x = 0,62$	$\text{C}_6\text{H}_6 \text{ (s)} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 \text{ (g)}$			1

Les profils de vitesse simulés sont présentés en Figure IV-12. Les profils d'épaisseur mesurés expérimentalement y sont superposés, convertis en profils de vitesse (connaissant les durées de dépôt). Pour rappel, les profils simulés dans le réacteur 2D sont pris sur la paroi interne du tube réacteur. En faisant l'hypothèse que la simulation calcule effectivement ce qui lui est demandé, il reste toujours une incertitude sur le débit liquide injecté qui fait varier la concentration en précurseur du mélange envoyé dans le réacteur. Ce débit n'est pas mesuré de façon précise et souffre d'une incertitude d'environ 10 %, qui se retrouve lors du calcul des profils simulés (représentation en pointillés sur les graphiques). Les profils ajustés correspondent toutefois plutôt bien avec les données expérimentales, ce qui est rassurant puisqu'il ne s'agit pas là de prédictions mais d'une reproduction numérique du phénomène de dépôt.

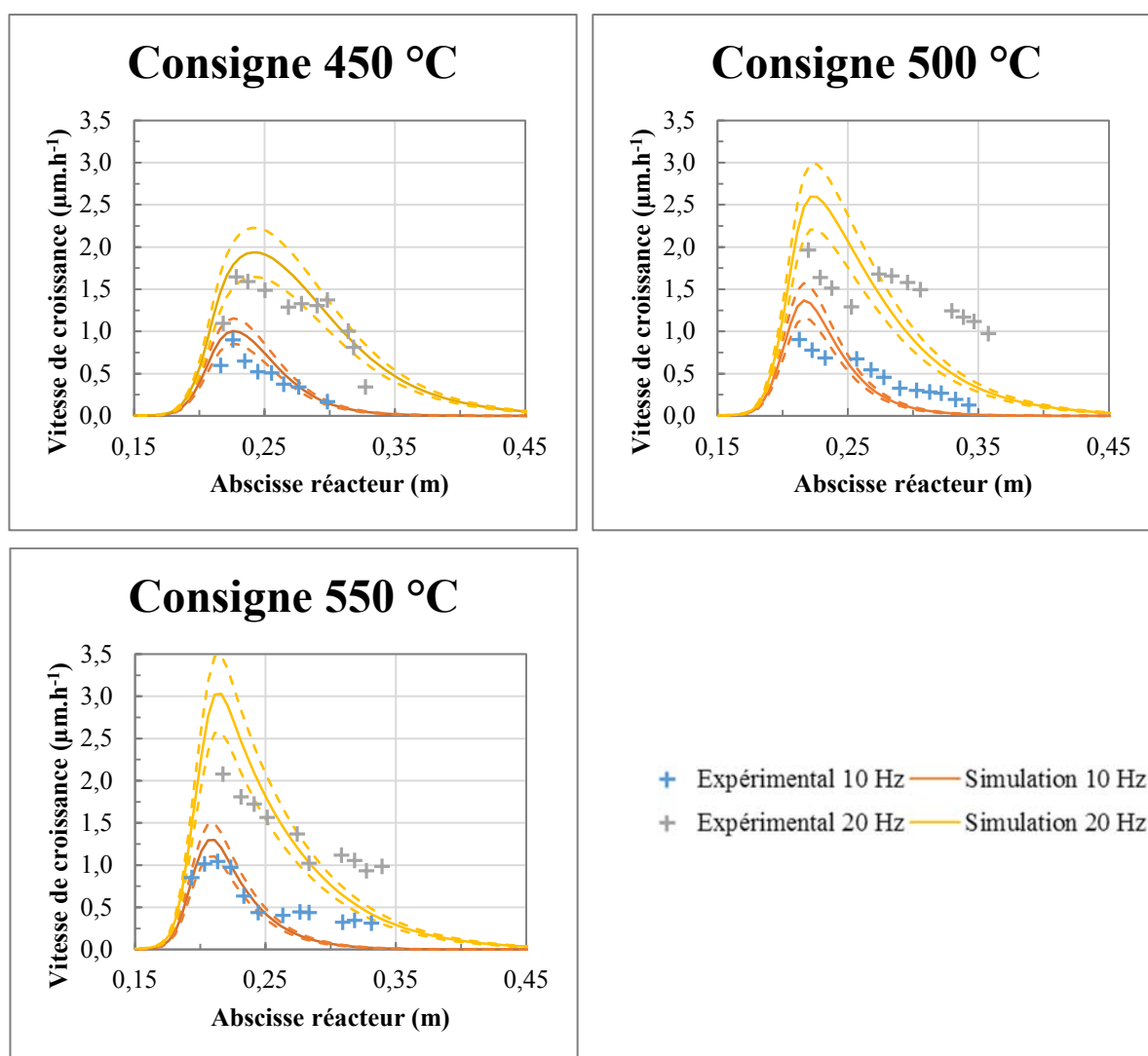


Figure IV-12 : Calage du mécanisme sur le réacteur 2D
 Comparaison des profils en épaisseur mesurés expérimentalement (BBC) avec leurs homologues simulés (traits pleins pour les valeurs calculées et pointillés pour l'incertitude)

Tableau IV-3 : Récapitulatif des paramètres expérimentaux des six dépôts utilisés pour l'ajustement du modèle cinétique

T (°C)	P (Pa)	Débit BBC (précurseur) (sccm)	Débit toluène (solvant) (sccm)	Débit N ₂ (gaz porteur) (sccm)
450	6,7*10 ³	0,80	221,6	500
500	6,7*10 ³	0,91	251,2	500
550	6,7*10 ³	0,84	233,2	500
450	6,7*10 ³	3,00	633,2	500
500	6,7*10 ³	3,21	677,5	500
550	6,7*10 ³	3,62	764,1	500

2.4. Calage 3D

Il n'y a pas vraiment eu de calage 3D puisque le même mécanisme introduit dans le modèle 3D a directement fourni des profils simulés tout à fait comparables avec ceux mesurés expérimentalement lors de la première campagne d'essais. Les profils simulés sont pris à la surface du porte-échantillon, en son milieu (comme la mesure expérimentale). Ces profils sont regroupés en Figure IV-13.

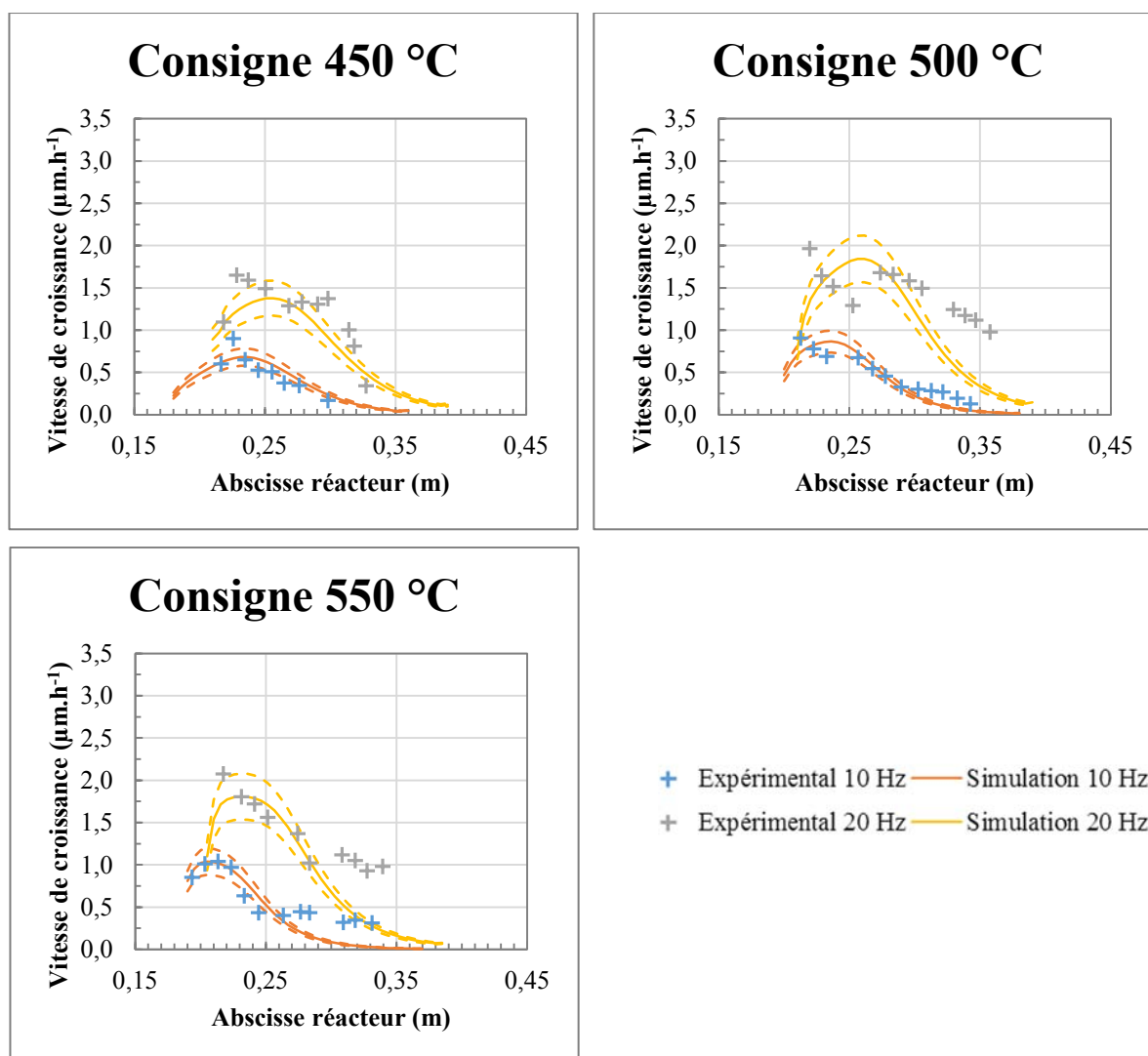


Figure IV-13 : Calage du mécanisme sur le réacteur 3D
Comparaison des profils en épaisseur mesurés expérimentalement (BBC) avec leurs homologues simulés

3. Validation du mécanisme

Le mécanisme précédemment ajusté sur le modèle 2D et testé sur le modèle 3D a été éprouvé sur une géométrie différente, correspondant à un tronçon de gaine d'une longueur de 1 m et d'un diamètre interne de 8 mm. Le modèle a été confronté à deux expériences de dépôt avec le BEBC où seule la température a été modifiée, passant de 450 à 400 °C. La pression est prise fixe à $6,7 \cdot 10^2$ Pa. C'est la pression minimale atteinte avec la pompe sèche dont nous disposons, qui doit aspirer la phase gazeuse envoyée par la chambre d'évaporation. Les conditions d'injection (fréquence de 10 Hz et temps d'ouverture de 1,5 ms, changé à la suite du changement d'injecteur) génèrent un débit massique de BEBC de 4,33 sccm. La simulation et l'expérience montrent que dans une géométrie tubulaire, une baisse de pression entraîne une amélioration de l'homogénéité en épaisseur du revêtement, qui est ce que l'on cherche à obtenir dans ce cas précis. Il est en fait très compliqué d'obtenir un dépôt d'une épaisseur identique sur une telle longueur avec un diamètre de tube si petit. Ce qui est recherché et qui est plus facile à atteindre est un profil d'épaisseur décroissant quasi-linéairement (après une phase croissante la plus courte possible). En faisant deux dépôts consécutivement, mais en retournant la gaine entre temps, les deux profils linéaires se compenseront et formeront un profil plat.

Toutefois, ce progrès ne vient pas sans contrepartie : en baissant la pression, le temps de séjour des espèces gazeuses dans le réacteur se trouve amoindri ce qui diminue grandement le rendement de conversion du réacteur. Ceci n'est en fait pas un vrai problème puisqu'il est possible de recycler le couple précurseur/solvant en sortie de réacteur (voir au paragraphe C. du chapitre III).

Dans cette série d'expérience et de simulations, c'est une solution de bis(éthylbenzène)chrome (ou BEBC) dilué dans du toluène qui a été injectée. La comparaison entre les profils de vitesse de croissance mesurés expérimentalement avec ceux simulés est présentée en Figure IV-14. L'incertitude de 10 % liée à la mesure du débit liquide est représentée en pointillés.

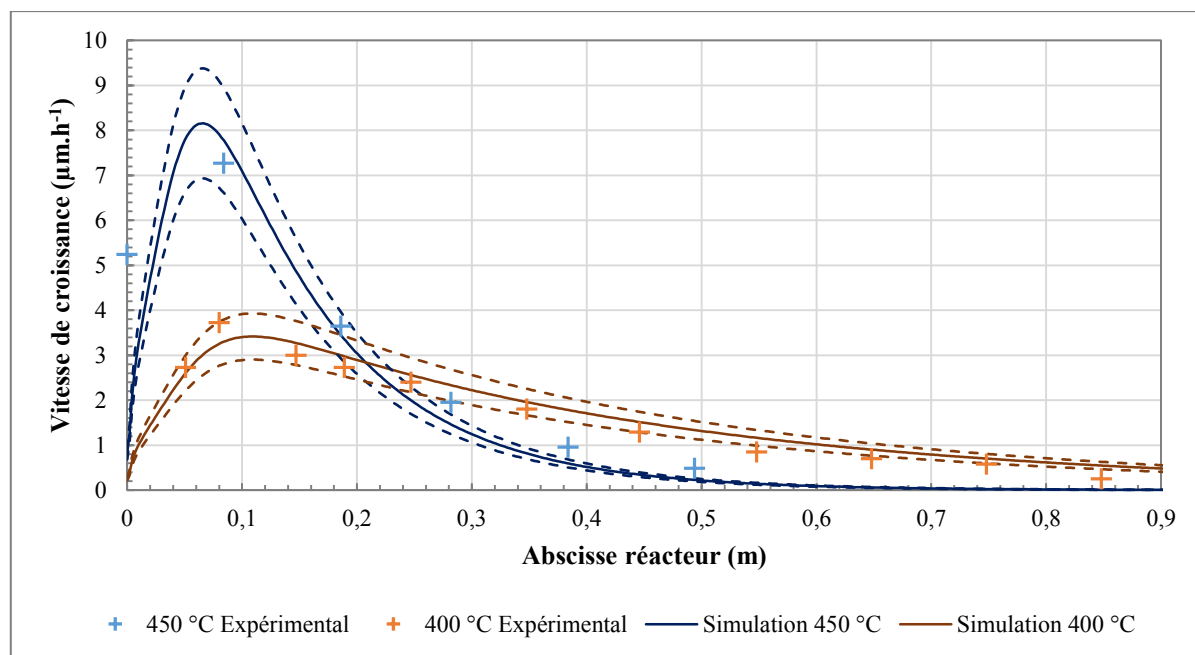


Figure IV-14 : Validation du mécanisme avec deux dépôts sur tronçons de 1 m de gaine
 Comparaison des profils de vitesse de croissance mesurés expérimentalement (BEBC) avec leurs homologues simulés

Tableau IV-4 : Récapitulatif des paramètres expérimentaux des deux dépôts utilisés pour la validation du modèle cinétique

T (°C)	P (Pa)	Débit BBC (précurseur) (sccm)	Débit toluène (solvant) (sccm)	Débit N ₂ (gaz porteur) (sccm)
450	$6,7 \cdot 10^2$	4,33	107,7	500
400	$6,7 \cdot 10^2$	4,33	107,7	500

Le mécanisme réactionnel ajusté sur le modèle 2D, détaillé au paragraphe D.2.3. de ce chapitre a été utilisé. Les profils mesurés expérimentalement et simulés sont en très bon accord. **Le modèle cinétique réactionnel est donc validé, quel que soit le précurseur employé, BBC et BEBC.**

4. Dépôts avec retournement

En imaginant un retournement du tronçon de gaine entre deux dépôts identiques, la perte d'épaisseur constatée le long du tube peut être compensée. Il faut alors idéalement obtenir un profil d'épaisseur décroissant de manière quasi-linéaire, pour que la compensation avec le deuxième dépôt donne un profil plat après superposition. La Figure IV-15 présente les résultats obtenus par la simulation dans l'hypothèse d'un retournement de gaine pour le cas des deux dépôts effectués auparavant ($6,7 \cdot 10^2$ Pa et 450°C puis $6,7 \cdot 10^2$ Pa et 400°C). Dans le but d'améliorer l'homogénéité de l'épaisseur du revêtement sur toute la longueur du tronçon, d'autres configurations expérimentales ont été simulées, dont 400°C et $1,3 \cdot 10^2$ Pa puis 375°C et $1,3 \cdot 10^2$ Pa, qui sont aussi affichées en Figure IV-15.

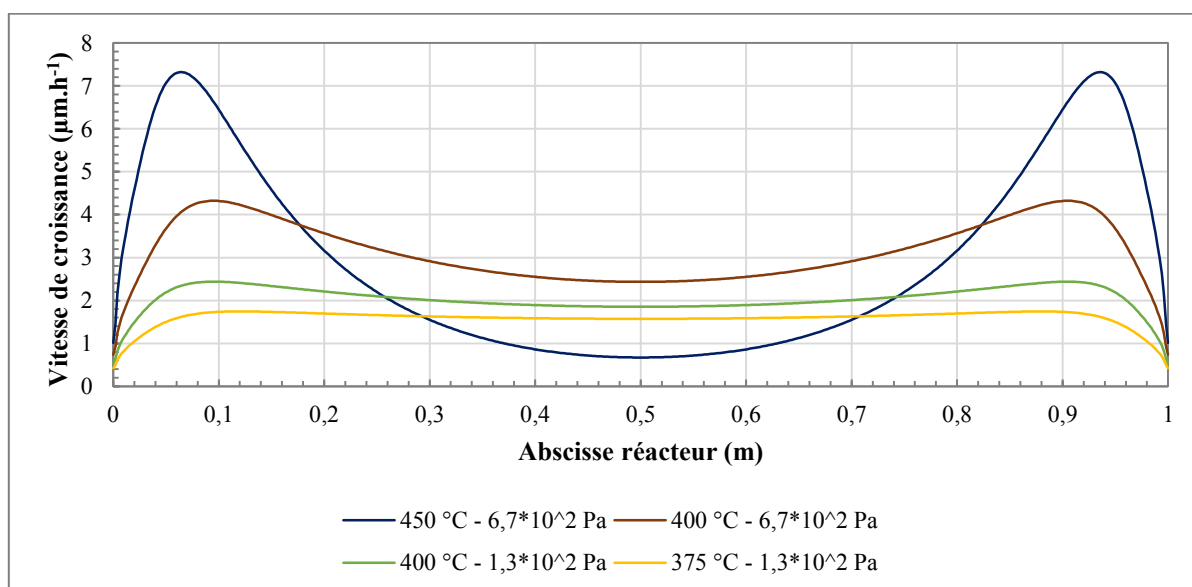


Figure IV-15 : Comparaison des profils en épaisseur simulés dans le cas de deux dépôts identiques avec un retournement de gaine entre les deux pour plusieurs configurations expérimentales simulées

Il est possible de caractériser l'uniformité en épaisseur du revêtement en calculant le rapport entre la vitesse de croissance maximale du revêtement et celle au centre. Les résultats de ces calculs sont présentés dans le Tableau IV-5. Plus la pression et la température sont faibles, plus la conformité du revêtement est bonne et ce même à des niveaux de vide primaire ($1,3 \cdot 10^2$ Pa). Il n'y a pas besoin de descendre à des pressions difficilement atteignables expérimentalement. Les simulations à 400 °C et $1,3 \cdot 10^2$ Pa puis à 375 °C et $1,3 \cdot 10^2$ Pa donnent des valeurs très intéressantes, respectivement 1,3 et 1,1. Dans le cas de la simulation à 375 °C et $1,3 \cdot 10^2$ Pa, la conformité du revêtement est assurée sur toute la longueur du tronçon (1 m), avec une vitesse de croissance qui varie environ de $1,75 \mu\text{m.h}^{-1}$ aux bords du tronçon à $1,6 \mu\text{m.h}^{-1}$ au centre. De plus, avec de telles vitesses il est facilement possible d'obtenir des revêtements d'une épaisseur de 10 μm , ce qui, comme nous le verrons au chapitre suivant, est suffisant pour retarder significativement l'oxydation à haute température.

Tableau IV-5 : Calcul du rapport entre la vitesse de croissance maximale et au centre du tronçon de gaine après deux dépôts identiques (avec retournement de gaine entre les deux)

P (Pa)	T (°C)	Vitesse de croissance au centre ($\mu\text{m.h}^{-1}$)	Vitesse de croissance max/centre
$6,7 \cdot 10^2$	450	0,7	10,9
$6,7 \cdot 10^2$	400	2,4	1,8
$1,3 \cdot 10^2$	400	1,9	1,3
$1,3 \cdot 10^2$	375	1,6	1,1

E. Conclusions

La mise en place d'un modèle réactionnel cinétique fiable et robuste s'est faite par plusieurs étapes plus ou moins fastidieuses mais néanmoins primordiales. Elles ont tout particulièrement permis de construire une reproduction numérique satisfaisante du réacteur CVD, même en 2D grâce à la symétrie axiale du réacteur. Ensuite, conformément au mécanisme de décomposition pressenti, les propriétés thermodynamiques manquantes des espèces impliquées ont été estimées en s'appuyant à la fois sur nos propres calculs et sur différents jeux de données existant, en faisant autant que possible une sélection objective et critique. Ces paramètres ont alors été insérés dans la base de données du logiciel CFD-ACE utilisé pour les simulations, en accord avec le formalisme polynomial requis.

Le mécanisme réactionnel proposé s'appuie sur l'expérience du CIRIMAT depuis plus de 25 ans concernant le système chimique Cr-C. Un certain nombre de faits expérimentaux vient en effet appuyer et justifier le choix des réactions et des espèces introduites. De plus, avec les compétences développées au SIMaP, l'ajustement des constantes cinétiques réactionnelles (et des paramètres thermodynamiques) s'est fait en respectant la nature des molécules choisies, afin de mettre en place un modèle argumenté et le plus cohérent possible.

En implémentant le mécanisme développé dans les réacteurs simulés, ce premier a pu être confronté et éprouvé avec succès à maintes configurations expérimentales. Les profils en épaisseur mesurés après chaque dépôt suivent les mêmes tendances et reproduisent bien ceux calculés à l'aide du modèle cinétique ajusté. Ainsi, la mise en place de ce modèle a permis l'utilisation de la simulation comme un outil d'aide à la prédiction et à l'optimisation du procédé. Il est dorénavant utilisé avant de décider le jeu de paramètres à tester expérimentalement dans une géométrie nouvelle ou ancienne.

Ce modèle cinétique a récemment été utilisé, de concert avec le logiciel CFD-ACE pour assister à la construction d'un réacteur pilote, de plus grande échelle que celui déjà présent au laboratoire du CIRIMAT. La chambre réacteur devrait faire environ un mètre de long sur une quinzaine de centimètres de diamètre. Ce bâti permettra notamment de traiter un ou plusieurs tronçons de gaine simultanément et de recouvrir des petites pièces comme de la visserie (grâce à un panier rotatif dans lequel les substrats seront placés) ou des poudres.

Chapitre V : Oxydation

Sommaire

A. Récapitulatif des essais.....	159
B. Test #1 : Vieillessement sous air à 800 °C	161
1. Description du test	161
2. Résultats pour Cr_xC_y sur silicium	161
C. Test # 2 : Oxydation suivie en ATG	162
1. Description du test fait au CIRIMAT	162
2. Résultats pour Cr_xC_y amorphe non recyclé sur zircaloy-4.....	162
2.1. <i>Prises de masse</i>	163
2.2. <i>Caractérisation de Cr_xC_y non recyclé sur zircaloy-4 après oxydation</i>	164
2.3. <i>Conclusions sur Cr_xC_y non recyclé sur zircaloy-4</i>	167
3. Cr_xC_y amorphe recyclé sur zircaloy-4.....	167
4. Résultats pour Cr_xC_y amorphe sur molybdène.....	168
5. Résultats pour Cr(S) cristallisé sur zircaloy-4	169
5.1. <i>Prises de masse</i>	169
5.2. <i>Caractérisation de Cr(S) sur zircaloy-4 après oxydation</i>	171
5.3. <i>Conclusions sur Cr(S) sur zircaloy-4</i>	173
6. Résultats pour $Cr_xSi_zC_y$ sur zircaloy-4.....	174
6.1. <i>Prises de masse</i>	174
6.2. <i>Caractérisation de $Cr_xSi_zC_y$ sur zircaloy-4 après oxydation</i>	175
6.3. <i>Conclusions sur $Cr_xSi_zC_y$ sur zircaloy-4</i>	176
D. Test # 3 : Oxydation à 1100 °C suivie d'une trempe à l'eau	177
1. Description du test fait au CEA	177
2. Caractérisation de Cr_xC_y sur zircaloy-4 après oxydation.....	177
2.1. <i>Analyses SDL</i>	177
2.2. <i>Analyses MEB/EDS</i>	180
2.3. <i>Analyses DRX</i>	184
2.4. <i>Conclusions sur Cr_xC_y sur zircaloy-4</i>	185
3. Caractérisation de Cr(S) sur zircaloy-4 après oxydation	185
3.1. <i>Analyses SDL</i>	185
3.2. <i>Analyses MEB/EDS</i>	187
3.3. <i>Analyses DRX</i>	189
3.4. <i>Conclusions sur Cr(S) sur zircaloy-4</i>	190
E. Conclusions	191

A. Récapitulatif des essais

Les revêtements devant résister à la température dans une atmosphère oxydante et jouer le rôle de barrière, leur tenue à la température sous atmosphère inerte a d'abord été étudiée par XRD *in situ* en fonction de la température sous argon. Les résultats ont déjà été présentés dans le chapitre III sur les dépôts à base de Cr par DLI-MOCVD (paragraphe B.2.4., D.2.3. et E.2.3.). La température à laquelle un changement structural apparaît (cristallisation, transformation de phase) est indiquée dans le Tableau III-8. De telles évolutions structurales sont susceptibles d'accélérer la diffusion d'oxygène au travers du revêtement vers le substrat, via les joints de grains ou microfissures. Le revêtement doit donc pouvoir garder son intégrité structurale aux températures les plus grandes possibles.

Tableau V-1 : Principales caractéristiques des échantillons et stabilité thermique sous atmosphère inerte (argon)

Revêtement	Epaisseur (μm)	T° dépôt ($^{\circ}\text{C}$)	Structure	Composition atomique	Stabilité thermique* ($^{\circ}\text{C}$)
Cr_xC_y	0,5-40	400 ; 500	Amorphe	$\text{Cr}_{0,64}\text{C}_{0,33}\text{O}_{0,03}$	
Cr_xC_y		550	Polycristallin	$\text{Cr}_{0,61}\text{C}_{0,32}\text{O}_{0,07}$	Cr_7C_3 580 $^{\circ}\text{C}$ Cr_3C_2 590 $^{\circ}\text{C}$ Cr_2O_3 610 $^{\circ}\text{C}$
Cr_xC_y recyclé	0,5-2	450	Amorphe	$\text{Cr}_{0,64}\text{C}_{0,31}\text{O}_{0,05}$	
Cr(S)	0,5-10	400 ; 450	Polycristallin, biphasé : Cr stable + métastable. Structuration en multicouche pour augmenter la densité.	$\text{Cr}_{0,92}\text{C}_{0,04}\text{S}_{0,01}\text{O}_{0,03}$	Cr métastable disparaît à 450 $^{\circ}\text{C}$
$\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$	0,5-10	450 ; 500	Amorphe	$\text{Cr}_{0,66}\text{Si}_{0,02}\text{C}_{0,29}\text{O}_{0,03}$	Cr_7C_3 750 $^{\circ}\text{C}$ CrSi_2 750 $^{\circ}\text{C}$

*Il s'agit de la température à partir de laquelle une phase cristalline apparaît en RX *in situ* sous argon (vide infra).

Trois tests différents ont ensuite été conduits sur certains échantillons afin d'évaluer la résistance à l'oxydation haute température des revêtements :

- Test #1 : Vieillessement sous air à 800 $^{\circ}\text{C}$;
- Test #2 : Oxydation suivie en ATG ;
- Test #3 : Oxydation CEA.

Le Tableau V-2 regroupe les caractéristiques de chaque test et des échantillons ayant subi les tests. Parmi les carbures de chrome, seuls des revêtements amorphes ont été testés (ceux qui étaient polycristallins ont été écartés en raison des joints de grains réputés néfastes). Suivant l'atmosphère sous laquelle chaque test a été conduit, l'humidité relative de l'air (notée % RH) est mesurée à une température de 25 $^{\circ}\text{C}$.

Tableau V-2 : Récapitulatif des essais d'oxydation et des échantillons testés (les Cr_xC_y et $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$ sont tous amorphes)

Test	Traitement	Atmosphère	Revêtement	Epaisseur (μm)	Substrat
#1	- 40 min de 25 à 800 °C ; - Maintien à 800 °C.	Air (40 % RH à 25 °C)	Cr_xC_y	0,5 à 1,5	Silicium
#2	- 30 min de 25 à 1200 °C ; - Maintien à 1200 °C.	Air sec	Cr_xC_y	2 ; 5 ; 9	Zircaloy-4
			Cr_xC_y	2 ; 5	Molybdène
			Cr(S)	4 ; 6	Zircaloy-4
			$\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$	4	Zircaloy-4
		Air humide (27,5 % RH à 25 °C)	Cr_xC_y	2 ; 5 ; 9	Zircaloy-4
			Cr_xC_y	2 ; 5	Molybdène
			Cr(S)	4 ; 6	Zircaloy-4
			$\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$	4	Zircaloy-4
		Air sec	Cr_xC_y	2 ; 5 ; 9	Zircaloy-4
			Cr(S)	4 ; 6	Zircaloy-4

Comme leurs noms l'indiquent, ces tests ne sont que des tests. Ils ne permettent pas de quantifier une grandeur précise comme le module d'Young ou des températures de cristallisation de phases, mais ont pour vocation d'étudier les comportements des revêtements et des substrats au regard de ces tests qui se veulent représentatifs de conditions accidentelles.

B. Test #1 : Vieillissement sous air à 800 °C

1. Description du test

Des échantillons revêtus de Cr_xC_y amorphes, déposés sur substrat de silicium à 500 °C et $6,7 \cdot 10^3$ Pa (paramètres d'injection de 10 Hz et 0,5 ms) ont subi un vieillissement sous air ambiant (RH d'environ 40 % mesurée au baromètre, à une température de 25 °C) à 800 °C, pour des durées croissantes : 15, 30, 45, 60, 90, 120 et 180 min. Après avoir subi ce traitement thermique à 800 °C, chaque échantillon a été analysé par DRX à température ambiante. Le maintien en température commence après une chauffe d'environ 40 min (à 20 °C/min).

2. Résultats pour Cr_xC_y sur silicium

Après 15 minutes de traitement sous air à 800 °C, les trois phases vues précédemment lors des essais de DRXHT *in situ* sous argon (chapitre III, paragraphe B.2.4.) apparaissent : Cr_7C_3 , Cr_3C_2 et Cr_2O_3 . De plus, même après 3h de maintien à 800 °C, il semble rester encore un peu de phase amorphe, deux bosses larges et étalées étant légèrement visibles vers $2\theta = 29^\circ$ et 43° . La bosse large aux alentours de 69° correspond au substrat en silicium, dont l'extrême surface est nitrurée. Bien qu'à partir de 90 minutes l'oxyde de chrome soit largement majoritaire, des pics résiduels de Cr_3C_2 sont encore présents après 180 minutes à 800 °C.

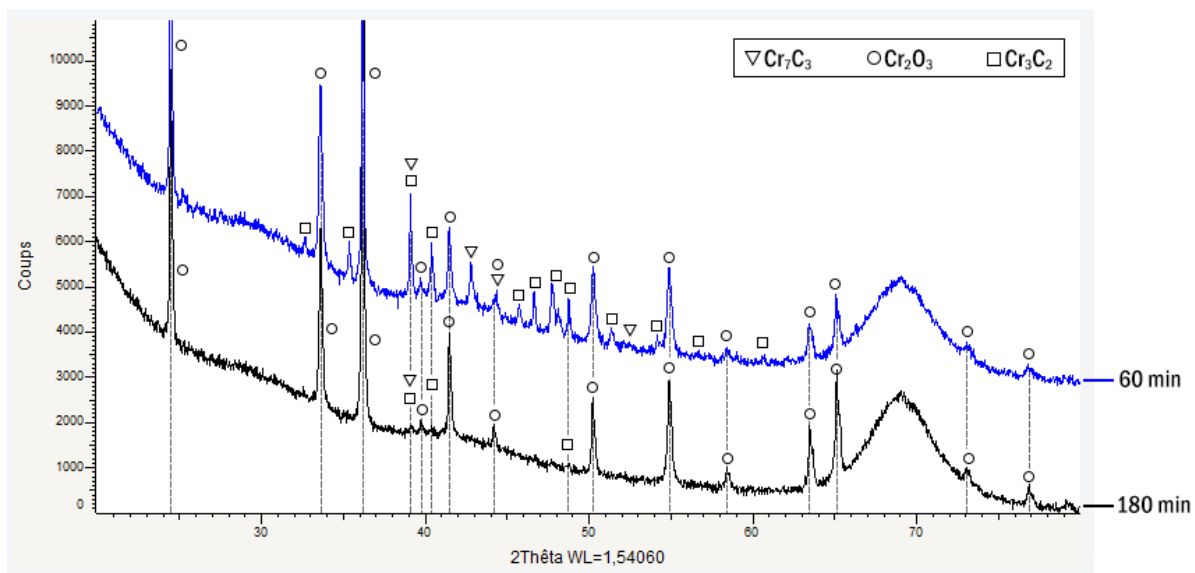


Figure V-1 : Diffractogrammes RX de deux échantillons revêtus à 500 °C et $6,7 \cdot 10^3$ Pa ayant subi des vieillissements de 60 et de 180 min à 800 °C sous air ambiant (substrat Si)

Une petite partie de l'oxyde qui apparaît après 15 minutes de vieillissement sous air doit provenir de l'oxygène incorporé dans le film lors de sa croissance mais évidemment l'essentiel provient de l'air ambiant, qui constitue un réservoir d'oxygène bien plus grand.

C. Test # 2 : Oxydation suivie en ATG

1. Description du test fait au CIRIMAT

Des analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur des éprouvettes revêtues et nues. Il s'agit de plaquettes de zircaloy-4 ou molybdène revêtues par des revêtements Cr_xC_y non recyclés, Cr_xC_y recyclés, $\text{Cr}(\text{S})$ et $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$. Le traitement thermique appliqué par la machine est constitué d'une rampe de 25 à 1200 °C (40 °C/min) suivie d'un palier à 1200 °C. Une atmosphère avec de l'air sec et une avec de l'air humide (27,5 % RH mesuré à 25 °C) sont utilisées et à chaque fois une éprouvette nue et une revêtue sont comparées. Une description plus détaillée de ce test est disponible au paragraphe B.3.2. du chapitre II.

Les résultats des analyses ATG sont présentés dans les paragraphes suivants. Ils sont classés par revêtement, substrat, atmosphère et étape du traitement thermique (pendant la rampe de température puis le palier).

2. Résultats pour Cr_xC_y amorphe non recyclé sur zircaloy-4

L'oxydation de huit échantillons a été suivie par ATG, ils sont présentés dans le Tableau V-3. Les revêtements Cr_xC_y ont été élaborés à 450 °C et $6,7 \cdot 10^3$ Pa.

Tableau V-3 : Caractéristiques des échantillons en Zircaloy-4 revêtus de Cr_xC_y amorphes testés par ATG

Atmosphère	Revêtement	Epaisseur (μm)	Substrat	Noté dans la suite
Air sec	Cr_xC_y	2-3	Zircaloy-4	Cr_xC_y 2 μm
	Cr_xC_y	5-6	Zircaloy-4	Cr_xC_y 5 μm
	Cr_xC_y	9	Zircaloy-4	Cr_xC_y 9 μm
	Zircaloy-4 massif	-	Zircaloy-4	Zircaloy-4 nu
Air humide (27,5 % RH)	Cr_xC_y	2-3	Zircaloy-4	Cr_xC_y 2 μm
	Cr_xC_y	5-6	Zircaloy-4	Cr_xC_y 5 μm
	Cr_xC_y	9	Zircaloy-4	Cr_xC_y 9 μm
	Zircaloy-4 massif	-	Zircaloy-4	Zircaloy-4 nu

2.1. Prises de masse

Pour la rampe de température de 25 à 1200 °C sur substrat zircaloy-4 (Figure V-2), **les prises de masse sont équivalentes sous air sec et sous air humide**. Tous les échantillons revêtus ont un comportement identique, sans différence observable liée à un effet d'épaisseur ou d'atmosphère. A cet instant, le traitement subi par les éprouvettes ne doit pas être encore assez avancé pour faire apparaître une distinction dans leur comportement. La différence est par contre importante entre les substrats nus et ceux revêtus. Les substrats revêtus ne prennent qu'environ 0,15 % en masse alors que les substrats nus gagnent environ 3 %, soit 20 fois plus. L'effet du revêtement est donc très net, en limitant la prise de masse et donc l'oxydation du substrat en zircaloy-4 (la prise de masse étant due à la formation d'oxyde).

En ce qui concerne le palier à 1200 °C sur substrat zircaloy-4 (Figure V-3), les résultats pour les substrats nus sont équivalents entre air sec et air humide, l'échantillon s'oxyde immédiatement (courbes noires). Pour les substrats revêtus, il y a toujours un retard à l'oxydation catastrophique. Il est rassurant de constater que le retard est moins important pour l'atmosphère la plus oxydante (air humide). L'effet de l'épaisseur est aussi très net avec bien sûr une protection accrue pour les revêtements les plus épais. La différence est cependant ténue entre les échantillons de 2-3 µm et de 5-6 µm sous air sec.

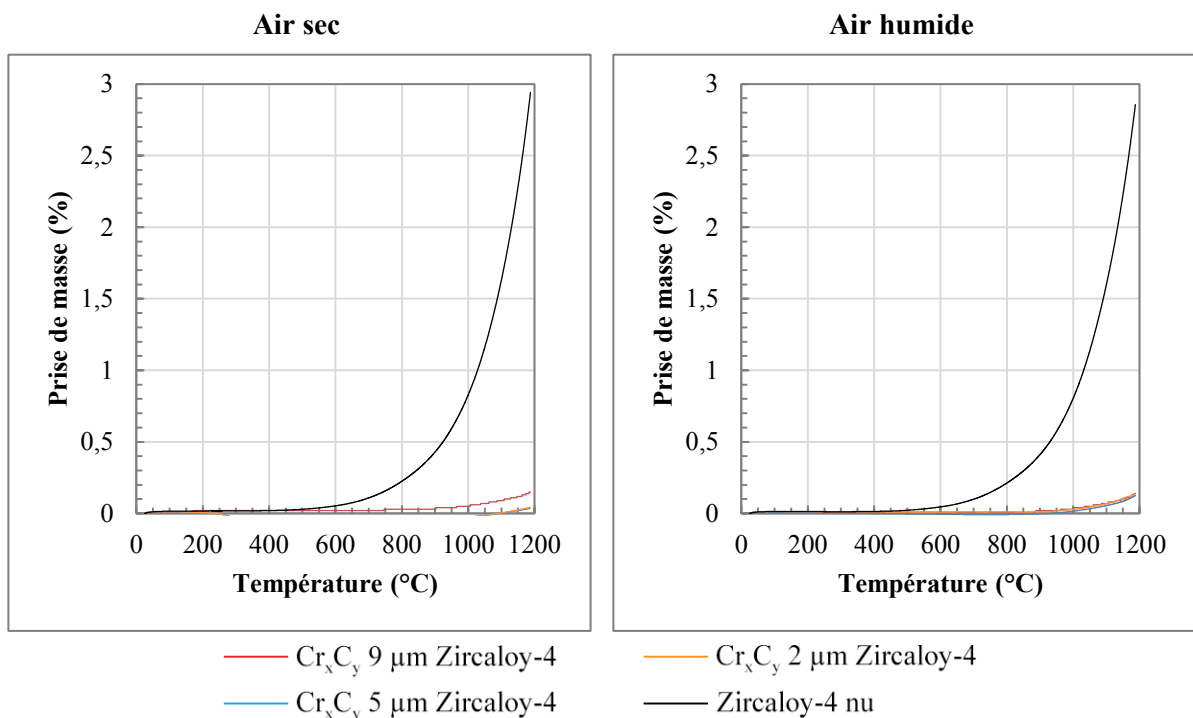


Figure V-2 : Prises de masse des substrats zircaloy-4 nu et revêtus (par Cr_xC_y amorphe) pendant la rampe de 25 à 1200 °C

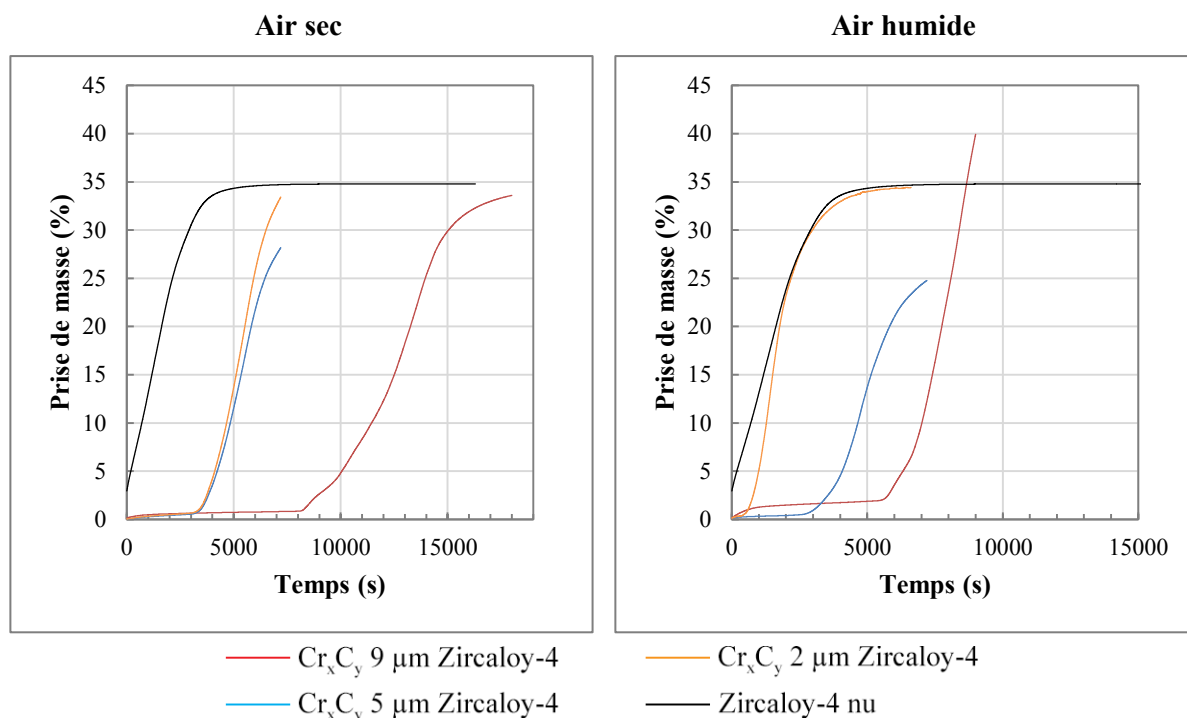


Figure V-3 : Prises de masse des substrats zircaloy-4 nu et revêtus (par Cr_xC_y amorphe) pendant le palier à 1200 °C

L'enregistrement de la courbe de prise de masse de l'échantillon sur zircaloy-4, revêtu avec 9 μm , sous air humide a été interrompu avant la fin à cause d'un problème d'instrumentation (courbe rouge à droite en Figure V-3). Il est vraisemblable de penser que la courbe aurait du tendre vers un palier, comme les autres.

2.2. Caractérisation de Cr_xC_y non recyclé sur zircaloy-4 après oxydation

a. MEB

Après l'ATG, les éprouvettes ont été récupérées, enrobées (maintenues à l'aide de clips de fixation visibles sur les clichés) puis découpées suivant leur tranche. Le substrat nu est fortement dégradé, il y a des fragments détachés (Figure V-4). Le substrat revêtu est lui bien contenu grâce au revêtement qui l'enserme. Une zone qui charge est visible (zone plus claire) aux bords de l'éprouvette, il s'agit du substrat en zircaloy-4 oxydé.

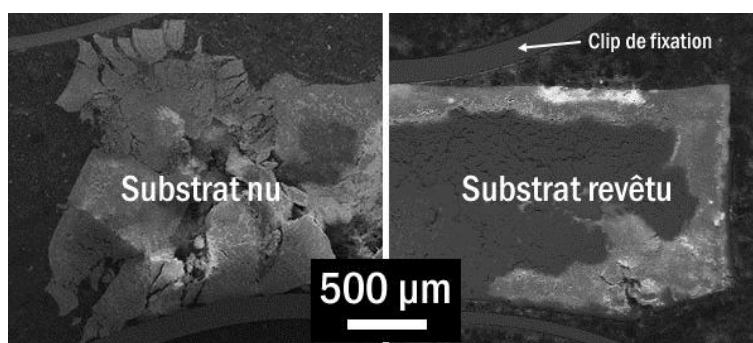


Figure V-4 : Vues en coupe des substrats zircaloy-4 nu et revêtu (par Cr_xC_y amorphe) après traitement thermique de l'ATG

b. DRX

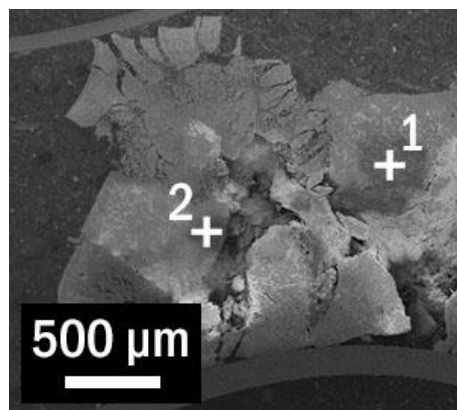
Les résultats des analyses DRX sont équivalents entre air sec et air humide. Aucune trace d'oxydation n'est identifiée avant les essais d'ATG pour le substrat en zircaloy-4 nu et ceux revêtus.

Après l'ATG, pour le substrat en zircaloy-4 nu, aucun ancien pic correspondant au substrat n'est visible et seule la phase ZrO_2 est détectée. Tout l'échantillon semble oxydé. Pour l'échantillon revêtu, les bosses larges caractéristiques de ces revêtements Cr_xC_y amorphes sont toujours présentes bien que moins intenses, tout particulièrement celle centrée autour de 43° (correspond aux carbures de chrome amorphes). Des phases d'oxyde de chrome Cr_2O_3 et de substrat oxydé en ZrO_2 sont identifiées. Aucun pic caractéristique du substrat non oxydé n'est trouvé.

c. EDS

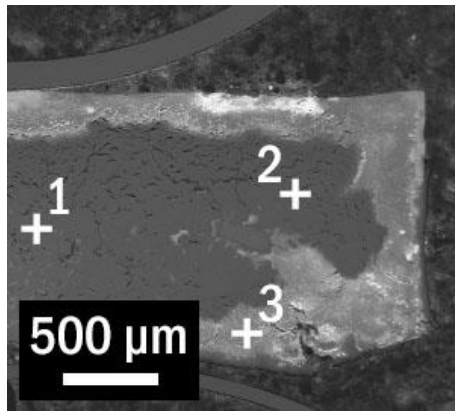
Les analyses EDS confirment les résultats obtenus par DRX, les substrats nus en zircaloy-4 sont complètement oxydés en ZrO_2 . Quel que soit l'endroit où les pointés sont faits (centre ou bordure), la proportion en oxygène est constante avec une valeur du rapport des pics EDS de O/Zr de 0,33 environ (voir Figure V-5).

Les substrats revêtus présentent des proportions d'oxygène différentes suivant l'endroit où les pointés EDS ont été faits, comme présenté en Figure V-6. Au cœur du substrat (pointés 1 et 2), il n'y a presque pas d'oxygène comparativement aux bords (pointé 3). Le rapport des pics EDS O/Zr passe de 0,03 à 0,32, soit la valeur trouvée pour le substrat nu après oxydation.



Pointé	Rapport EDS O/Zr
1	0,34
2	0,32

Figure V-5 : Pointés EDS sur substrat zircaloy-4 nu, réalisés suivant le cliché MEB associé après ATG

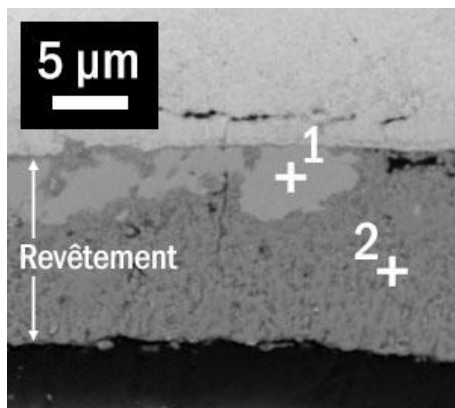


Pointé	Rapport EDS O/Zr
1	0,03
2	0,04
3	0,32

Figure V-6 : Pointés EDS sur substrat zircaloy-4 revêtu (par Cr_xC_y), réalisés suivant le cliché MEB associé après ATG

Si l'on se concentre sur l'interface entre le revêtement et le substrat, les spectres EDS et les analyses MEB en électrons rétrodiffusés révèlent que le revêtement est constitué de deux phases au moins, une majoritaire plus chargée en oxygène et une minoritaire avec une proportion d'oxygène plus faible qui apparaît en plus clair sur le cliché en Figure V-7 (le contraste le plus clair traduisant une proportion plus riche en Zr, soit le substrat). La différence de microstructure est aussi flagrante, avec des petits grains pour la partie la plus oxydée alors que le revêtement est toujours dense et semble avoir conservé sa structure amorphe dans la partie la moins oxydée. Cette dernière se trouve systématiquement proche de l'interface avec le revêtement, la pénétration de l'oxygène jusqu'à ce niveau-là étant logiquement plus longue.

Le substrat présente quant à lui une certaine quantité d'oxygène, avec un rapport des pics EDS O/Zr de 0,17. Il est certes oxydé, mais ne l'est pas autant que le serait une éprouvette de substrat non recouverte (rapport O/Zr de 0,33).



Pointé	Rapport EDS O/Cr
1	0,29
2	1,97

Figure V-7 : Pointés EDS au niveau du revêtement Cr_xC_y sur substrat zircaloy-4, réalisés suivant le cliché MEB associé après ATG

Ces observations sont consistantes avec les analyses DRX qui différenciaient deux phases différentes au niveau du revêtement : du Cr_2O_3 cristallisé et des carbures de chrome amorphes. Le revêtement

semble donc partiellement oxydé sous forme de Cr_2O_3 et peut-être d'autres oxydes de chrome amorphes. Malgré la nature du test ATG qui est censé aller jusqu'à l'oxydation complète de l'échantillon à analyser, le revêtement et le substrat ne sont pas totalement oxydés. En effet, cet essai a été interrompu pour une prise de masse de 40 % après 8800 s de maintien à 1200 °C. Même après un tel temps de traitement, le revêtement et le substrat ne sont pas entièrement oxydés, le revêtement protégeant encore un peu le zircaloy-4.

2.3. Conclusions sur Cr_xC_y non recyclé sur zircaloy-4

Dans le cas des échantillons sur zircaloy-4, la pénétration de l'oxygène est totale dans les substrats nus alors qu'elle est partielle et progressive pour les substrats revêtus, le revêtement ralentissant la cinétique d'oxydation. Une partie majoritaire du revêtement s'oxyde et cristallise en Cr_2O_3 à partir de la surface extérieure tandis que l'autre partie proche de l'interface avec le substrat s'oxyde légèrement, conserve sa structure amorphe et reste adhérente au substrat. Le revêtement ralentit aussi l'oxydation catastrophique, permet de maintenir l'intégrité du substrat et empêche ce dernier de se désagréger. L'apport du revêtement proche de 10 μm à base de carbures de chrome amorphes est tout à fait bénéfique en termes de résistance à l'oxydation haute température. **Plus le revêtement est épais, plus la protection est efficace.** Comme prévu, moins l'atmosphère est oxydante (air sec), plus le revêtement préserve le substrat de l'oxydation.

3. Cr_xC_y amorphe recyclé sur zircaloy-4

La résistance à l'oxydation haute température des revêtements Cr_xC_y amorphes élaborés à partir d'une solution de précurseur et de solvant recyclés n'a pas pu être testée. Comme tous les autres échantillons spécifiquement destinés à l'ATG, deux expériences de dépôt sont nécessaires pour recouvrir toutes leurs faces et par manque de temps ils n'ont pas pu être réalisés.

Tandis qu'un premier dépôt s'était révélé concluant, le deuxième dépôt fait environ un an après pour recouvrir les autres faces s'est avéré très oxydé tel que déposé avec environ 50 % at. d'oxygène. La solution recyclée utilisée pour la deuxième expérience résultait de la collecte de cinq expériences de dépôt précédentes réparties sur environ un an. Parmi ces cinq, un mélange avait de plus été fait entre celles préparées pour faire croître Cr_xC_y et celles pour $\text{Cr}(\text{S})$ contenant donc du thiophénol. A la suite de toutes ces manipulations de la solution recyclée (ouvertures du réservoir pressurisé sous Ar la contenant pour effectuer des remplissages), celle-ci a dû s'oxyder et se dégrader, conduisant à un dépôt complètement oxydé. La difficulté est de collecter suffisamment de solution recyclée et qu'elle soit assez concentrée pour faire des revêtements épais, ce qui demande de réaliser un grand nombre de dépôts avec une solution neuve.

4. Résultats pour Cr_xC_y amorphe sur molybdène

Les courbes relatives aux échantillons ayant pour substrat du molybdène sont plus compliquées à interpréter. Le molybdène métallique a la particularité d'être un excellent matériau réfractaire (de nombreuses applications l'utilisent au-delà de 2000 °C) qui présente une très bonne résistance à la corrosion. Néanmoins, en milieu oxydant comme l'air, **il ne résiste pas à plus de 600 °C** et forme des oxydes volatils [185, 186]. Ce phénomène se retrouve dans tous nos essais. Dans le cas des substrats nus sous atmosphère d'air sec et humide, le molybdène est totalement oxydé. Les oxydes de molybdène volatils sont sublimés (ce qui conduit à des pertes de masse rapides) et sont récupérés sous forme de cristaux translucides dans les parties froides de l'ATG. Pour les essais avec un revêtement, celui-ci ne parvient pas à protéger le substrat qui s'oxyde trop vite. A la fin des essais il ne reste que le revêtement sous forme de coque, et des cristaux d'oxyde de molybdène comme montré en Figure V-8.

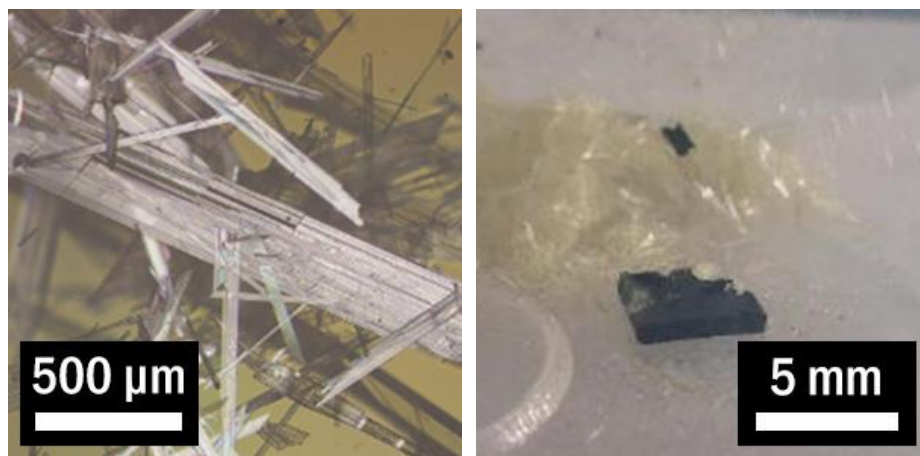


Figure V-8 : Gauche : Cristaux d'oxydes de molybdène - **Droite :** Epreuve après l'ATG avec CrC/Mo : oxydes de molybdène (en blanc) et revêtement de carbures de chrome oxydé (en noir)

Malgré tout, quelques informations peuvent être tirées des courbes de variation de masse. Si celles correspondant au palier en température en Figure V-10 sont difficilement exploitables à cause de la volatilisation du substrat et parfois de la chute des restes du revêtement de la balance, les courbes de la rampe en température en Figure V-9 confirment le caractère protecteur du revêtement observé pendant les essais sur zircaloy-4. **Par rapport à un substrat Mo nu, plus le revêtement de carbures de chrome est épais, plus l'échantillon est capable de résister à haute température : jusqu'à 1000 °C pour un revêtement de 2 µm, voire à plus de 1100 °C pour un revêtement de 5 µm, au lieu de 700 °C pour les substrats nus**, sous air sec comme humide (Figure V-9). L'effet bénéfique de l'épaisseur est encourageant mais en raison de la contamination de l'ATG par ces oxydes de molybdène (obligation de procéder à une maintenance importante après chaque essai), nous n'avons pas testé de revêtement plus épais comme nous l'avions fait pour le zircaloy (avec 9 µm).

Dans la suite, les substrats molybdène ne seront pas étudiés du fait de leur complète désintégration lors des différents essais, ce qui rend impossible toute caractérisation des performances du couple revêtement/substrat.

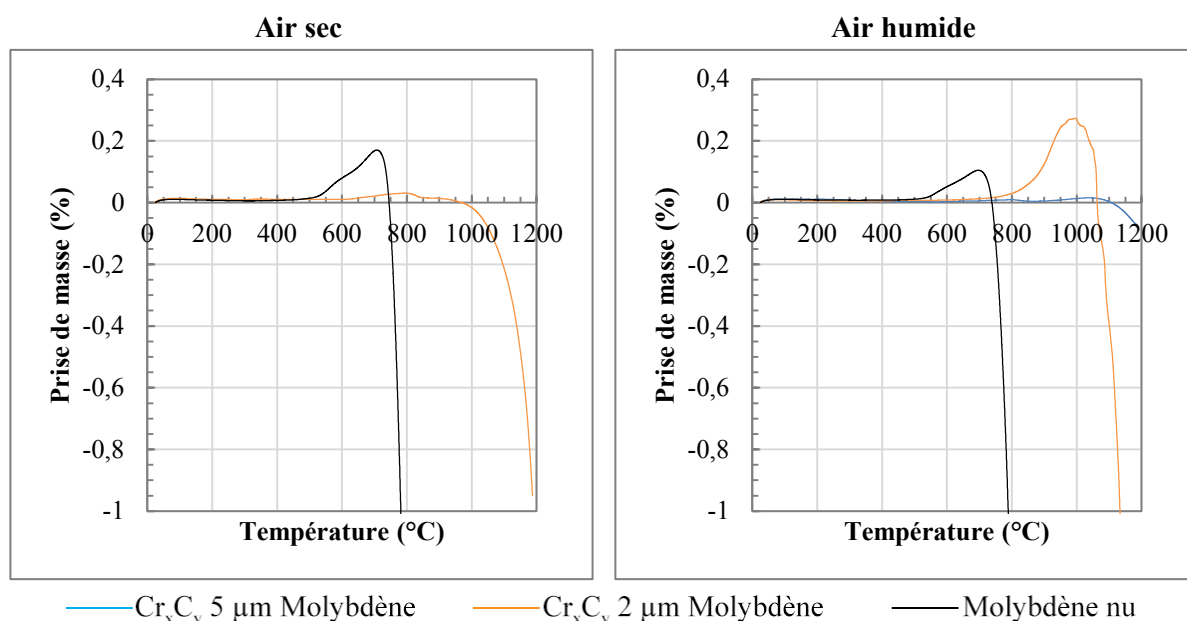


Figure V-9 : Prises de masse des substrats molybdène nu et revêtus (par Cr_xC_y amorphe à 450 °C et $6,7 \cdot 10^3$ Pa) pendant la rampe de 25 à 1200 °C

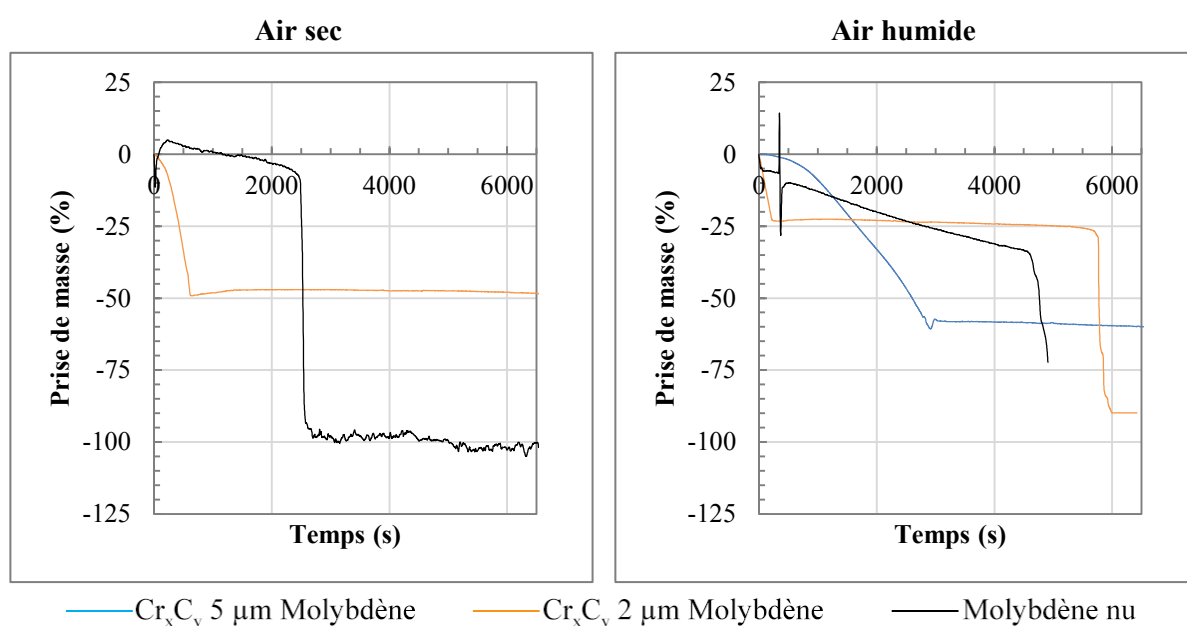


Figure V-10 : Prises de masse des substrats molybdène nu et revêtus (par Cr_xC_y amorphe à 450 °C et $6,7 \cdot 10^3$ Pa) pendant le palier à 1200 °C

5. Résultats pour Cr(S) cristallisé sur zircaloy-4

5.1. Prises de masse

Après les analyses sur le revêtement à base de carbures de chrome amorphes, les revêtements à base de chrome métallique cristallisé Cr(S) multicouches ont été caractérisés. Deux épaisseurs différentes de revêtements ont été testées, 4 et 6 μm , sur substrat zircaloy-4. Ces deux échantillons ont été préparés à 400 °C et $6,7 \cdot 10^3$ Pa sous la forme d'un empilement de 9 couches. Le traitement thermique appliqué par la machine d'ATG est toujours le même : une rampe de 25 à 1200 °C (40 °C/min) suivie d'un palier

à 1200 °C. Une atmosphère avec de l'air sec et une avec de l'air humide (27,5 % RH) sont utilisées et à chaque fois une éprouvette nue et une revêtue sont comparées. Les résultats des analyses sont présentés en Figure V-11 et en Figure V-12. Ils sont classés par atmosphère et étape du traitement thermique.

Pour la rampe de température de 25 à 1200 °C sur substrat zircaloy-4 (Figure V-11), les prises de masses sont équivalentes sous air sec et sous air humide. **Contrairement aux carbures de chrome amorphes, aucun effet notable de l'épaisseur n'est observé ici.** Tous les échantillons revêtus ont un comportement identique. La seule différence de comportement qui peut être faite est par rapport aux substrats nus. Les substrats revêtus prennent environ 0,8 % en masse alors que les substrats nus gagnent environ 3 %, soit 3,75 fois plus. L'effet du revêtement est net, en limitant la prise de masse par rapport aux substrats nus. Cependant, en termes de performances vis-à-vis des carbures de chrome, le chrome métallique est beaucoup moins bon (0,8 % de prise de masse contre 0,15 % après la rampe de température jusqu'à 1200 °C).

En ce qui concerne le palier à 1200 °C sur substrat zircaloy-4 (Figure V-12), les résultats pour les substrats nus sont équivalents entre air sec et air humide. L'échantillon s'oxyde immédiatement (courbes noires). Pour les substrats revêtus, il n'y a pas de retard à l'oxydation catastrophique. C'est même l'effet inverse qui est visible avec une oxydation un peu plus rapide. Des hypothèses sur les raisons de cette accélération de l'oxydation seront avancées lors de l'observation de l'état des éprouvettes après ATG, par MEB et EDS.

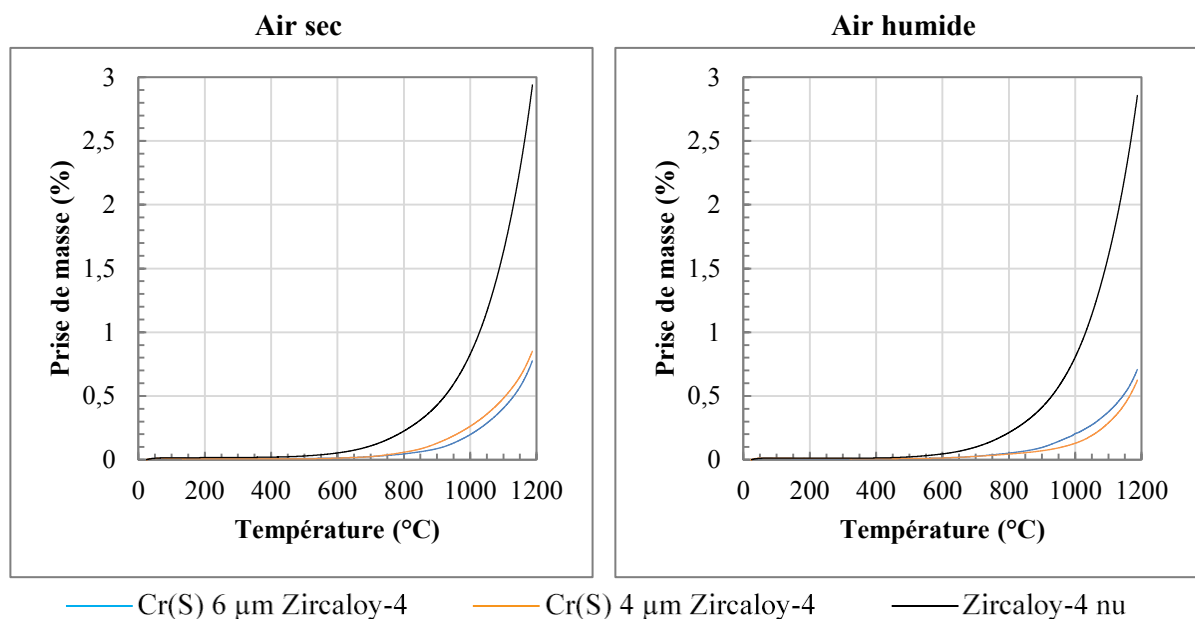


Figure V-11 : Prises de masse des substrats zircaloy-4 nu et revêtus (par Cr(S) multicouche cristallisé, déposé en 9 couches à 400 °C et $6,7 \cdot 10^3$ Pa) pendant la rampe de 25 à 1200 °C

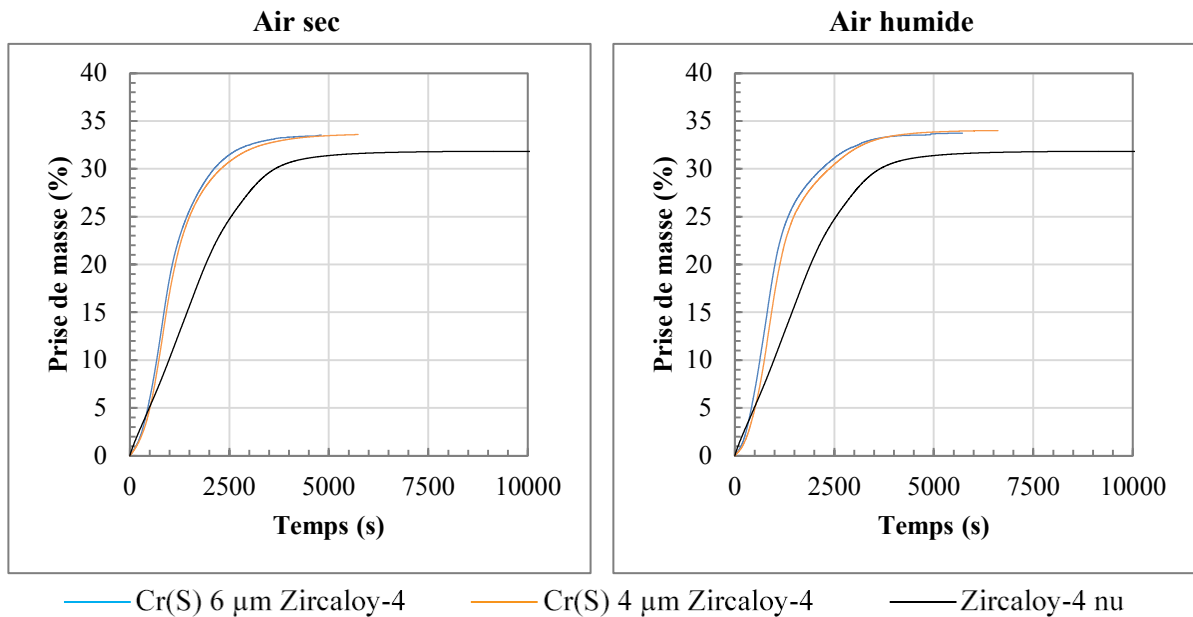


Figure V-12 : Prises de masse des substrats zircaloy-4 nu et revêtus (par Cr(S) multicouche cristallisé, déposé en 9 couches à 400 °C et $6,7 \cdot 10^3$ Pa) pendant le palier à 1200 °C

5.2. Caractérisation de Cr(S) sur zircaloy-4 après oxydation

a. MEB

Les éprouvettes ont été préparées selon le même protocole que celles revêtues de carbures de chrome amorphes. Malgré la présence du revêtement en chrome métallique cristallisé, celui-ci n'a pas réussi à protéger aussi bien le substrat en zircaloy que le revêtement en carbures. Cependant, le revêtement amène quand même à l'éprouvette une tenue mécanique améliorée (moins de perte de fragments d'éprouvette) et constitue en ce sens un progrès (voir Figure V-13). Les deux éprouvettes revêtues testées ont un aspect similaire et le revêtement est toujours présent. Des fissures partent de ce dernier en face externe et se propagent vers le centre de l'éprouvette qui se trouve comme éventrée et semble avoir gonflé de l'intérieur.

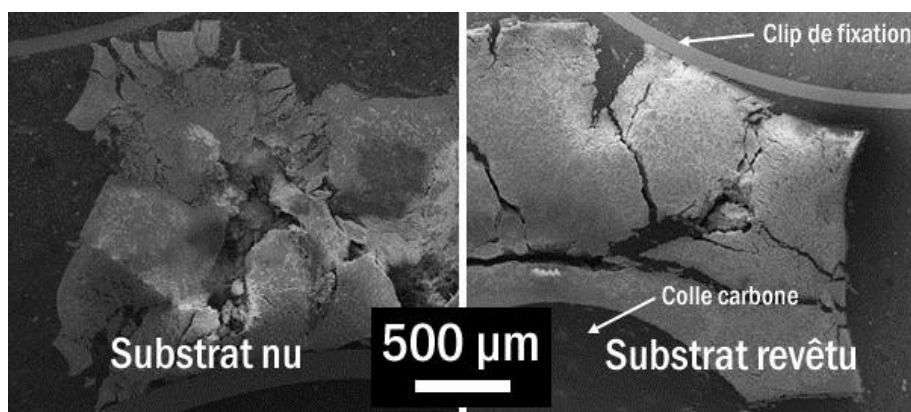


Figure V-13 : Vues en coupe des substrats zircaloy-4 nu et revêtu (par Cr(S) multicouche cristallisé, déposé en 9 couches à 400 °C et $6,7 \cdot 10^3$ Pa) après traitement thermique de l'ATG.

La Figure V-14 présente l'état du revêtement à certains endroits. Héritage de son procédé d'élaboration, le revêtement se desquame au niveau des interfaces entre les couches superposées. Pour rappel, le revêtement avait été déposé sous la forme d'une succession de couches (ici 9) de même nature permettant d'empêcher la croissance cristalline colonnaire (et obtenir ainsi un revêtement le plus dense possible). La multiplication des interfaces au sein du revêtement constitue autant de zones de possibles faiblesses et il est normal de retrouver des fractures à ce niveau-là. Il semble aussi que le revêtement ait diffusé dans le substrat zircaloy-4, en témoigne la différence entre les clichés pris sous électrons secondaires et rétrodiffusés, ce qui sera confirmé par les analyses SDL d'autres éprouvettes. L'interface est plus ou moins nette suivant le détecteur engagé.

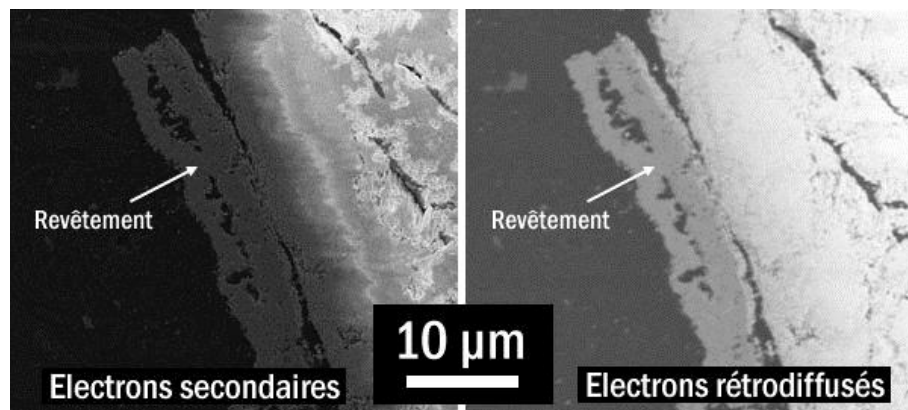


Figure V-14 : Vues en coupe des substrats zircaloy-4 revêtus (par Cr(S) multicouche cristallisé, déposé en 9 couches à 400 °C et $6,7 \cdot 10^3$ Pa) après traitement thermique de l'ATG
Comparaison de l'état desquamé du revêtement suivant le détecteur choisi (électrons secondaires ou rétrodiffusés)

b. DRX

Les analyses par DRX de ces deux éprouvettes donnent des résultats finaux moins bons que ceux des éprouvettes revêtues de carbures de chrome amorphes. Tout le revêtement est oxydé en Cr_2O_3 , ainsi que le substrat en ZrO_2 . Le test subi au cours de l'ATG étant un test de « résistance » à l'oxydation, les éprouvettes sont amenées au-delà de leurs limites pour étudier jusqu'à quel moment elles résistent. Aucune trace du chrome métallique cristallisé stable ou métastable n'est présente.

c. EDS

Plusieurs pointés EDS ont été faits sur toute la surface des deux éprouvettes. Comme on pouvait s'y attendre, en concordance avec les courbes d'ATG et la DRX, tout le substrat est oxydé. Le passage en électrons rétrodiffusés montre bien cet effet, comme montré en Figure V-15. Contrairement aux revêtements de carbures de chrome amorphes sur zircaloy-4, seules deux phases sont visibles, le substrat oxydé ZrO_2 et le revêtement oxydé Cr_2O_3 .

Tous les pointés EDS sur le substrat fournissent un rapport des pics O/Zr similaire au pointé 1 de la Figure V-15, c'est-à-dire une valeur de 0,34. C'est la même valeur que pour le substrat en zircaloy-4 nu après ATG (moyenne à 0,33), qui était en totalité oxydé.

Tous les pointés EDS sur le revêtement donnent un rapport O/Cr comme le pointé 2 de la Figure V-15, avec une valeur de 1,88. Pour rappel, il était environ de 1,97 pour la partie des revêtements Cr_xC_y amorphes oxydée après ATG. Le revêtement est donc lui aussi complètement oxydé.

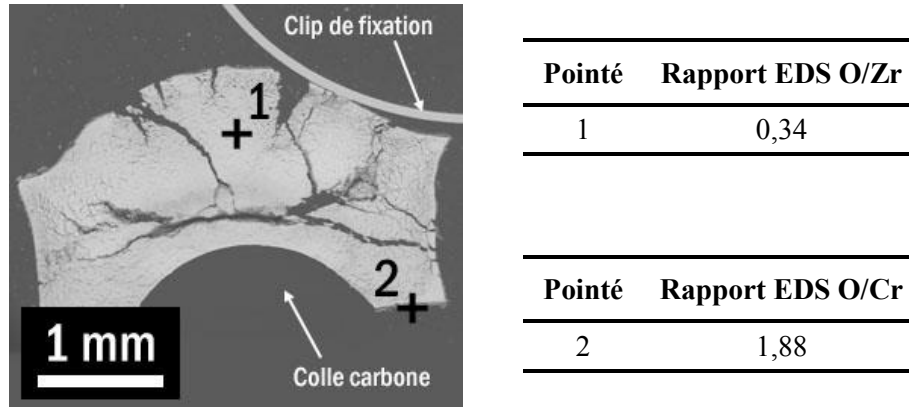


Figure V-15 : Spectres EDS sur substrat zircaloy-4 revêtu (par Cr(S) multicouche cristallisé, déposé en 9 couches à 400 °C et $6,7 \cdot 10^3$ Pa), pointés réalisés suivant le cliché MEB associé en mode électrons rétrodiffusés (pointé 1 sur le substrat et 2 sur le revêtement)

5.3. Conclusions sur Cr(S) sur zircaloy-4

Le revêtement à base de chrome métallique cristallisé (pollué au soufre à cause de l'additif utilisé pour garantir l'obtention de chrome métallique à hauteur d'environ 1 % at.) se révèle être moins performant que le revêtement à base de carbures de chrome amorphes. L'oxydation du revêtement en Cr_2O_3 et du substrat en ZrO_2 est totale.

Il convient cependant de signaler que malgré sa réalisation en multicouche visant à améliorer sa densité, sa microstructure n'est pas encore optimisée à ce stade (taille de grains par exemple). Par conséquent, des améliorations de propriétés semblent possibles. Cependant, il est indéniable que la multiplication des joints de grains et des interfaces à la suite de la croissance du revêtement cristallisé en multicouche constitue une faiblesse à haute température avec la formation de chemins préférentiels d'oxydation. L'accès à l'échantillon en profondeur par l'oxygène est plus rapide par rapport aux revêtements en carbures de chrome amorphes (et même au zircaloy-4 non revêtu). Le couplage entre les propriétés du revêtement, son architecture et sa structure est primordial. Ici, l'architecture et la structure sont en deçà, ce qui rend le revêtement moins performant. Dans ce commentaire nous négligeons l'effet éventuel de la contamination par le soufre.

6. Résultats pour $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$ sur zircaloy-4

6.1. Prises de masse

Les revêtements obtenus par ajout d'un précurseur à base de silicium (diphénylsilane) à la solution de précurseur de chrome (BEBC) dans le solvant habituel (toluène) ont été à leur tour caractérisés par de l'ATG. Deux éprouvettes seulement ont été testées, de par le caractère « exploratoire » de ces dépôts : deux plaquettes en zircaloy recouvertes de 4 μm environ (4 μm sur une face déposés à 500 °C et $6,7 \cdot 10^3$ Pa et 5,5 μm sur l'autre déposés à 450 °C et $6,7 \cdot 10^3$ Pa, d'où le choix de l'épaisseur la plus faible qui est plus critique au niveau des phénomènes d'oxydation) par un revêtement de carbures de chrome amorphes dopé au silicium, $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$. Chacune a subi ces analyses dans une atmosphère différente, air sec et air humide (27,5 % RH à une température de 25 °C).

Pour la rampe de température de 25 à 1200 °C sur substrat zircaloy-4 (Figure V-16), le comportement observé est à peu près similaire sous atmosphère sèche ou humide. Comme pour le chrome métallique, **le revêtement n'arrive pas à retarder l'oxydation catastrophique, mais protège néanmoins le substrat jusqu'à de plus hautes températures** : le début de l'oxydation est visible dès 700 °C sous air humide et 800 °C sous air sec. Le zircaloy nu ne tient que jusqu'à 500 °C. Ces revêtements $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$ semblent moins performants que les carbures de chrome amorphes.

Pour le palier à 1200 °C sur substrat zircaloy-4 (Figure V-16), le revêtement continue de s'oxyder au rythme qu'il avait atteint à la fin de la rampe en température de 25 à 1200 °C. L'atmosphère constituée d'air humide oxyde plus rapidement le revêtement qu'avec de l'air sec, comme pour le cas de Cr_xC_y .

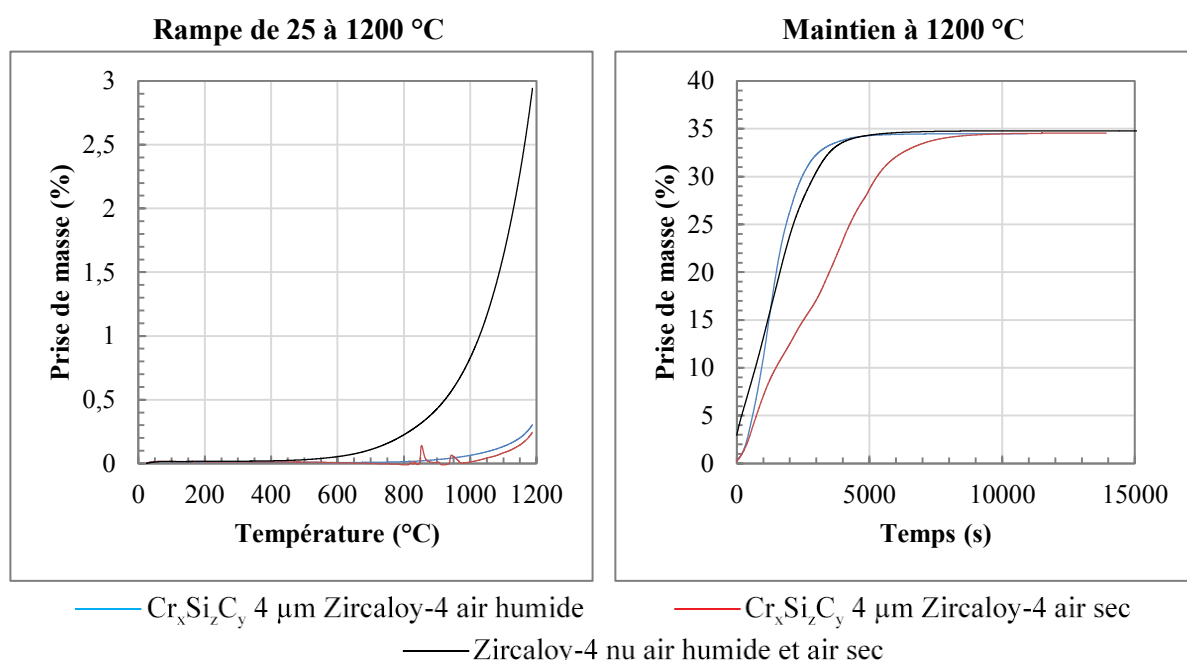


Figure V-16 : Prises de masse des substrats zircaloy-4 nu et revêtus (par du $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$) pendant la rampe de 25 à 1200 °C (à gauche) et le palier à 1200 °C (à droite), sous air sec et humide (27,5 % d'humidité relative, mesuré à 25 °C)

6.2. Caractérisation de $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$ sur zircaloy-4 après oxydation

a. MEB

Le comportement du $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$ amorphe observé sur les courbes d'ATG, intermédiaire entre le chrome métallique cristallisé et les carbures de chrome amorphe, se retrouve sur les clichés pris au MEB. Les éprouvettes sont moins dégradées que celles revêtues de chrome métallique cristallisé, mais toujours plus que celles avec les carbures de chrome amorphe. L'éprouvette est moins fissurée et ne semble pas avoir « gonflé » contrairement à celle revêtue de chrome métallique cristallisé. De manière semblable aux précédents revêtements, la tenue mécanique est améliorée par rapport au substrat zircaloy nu. La comparaison est faite en Figure V-17.

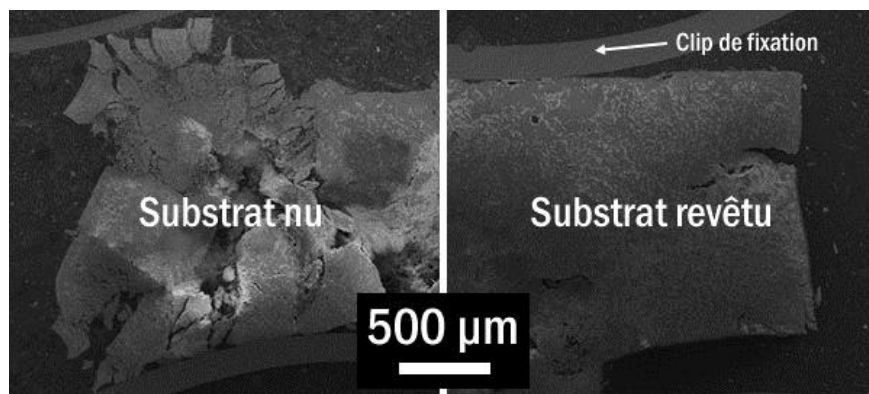


Figure V-17 : Vues en coupe des substrats zircaloy-4 nu et revêtu (par du $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$) après traitement thermique de l'ATG

Bien que fortement dégradée par le traitement thermique subi en ATG, l'éprouvette permet l'observation du revêtement oxydé (voir Figure V-18). L'interface visible en mode électrons secondaires est moins facilement discernable qu'en électrons rétrodiffusés, à cause de la diffusion du revêtement dans le substrat.

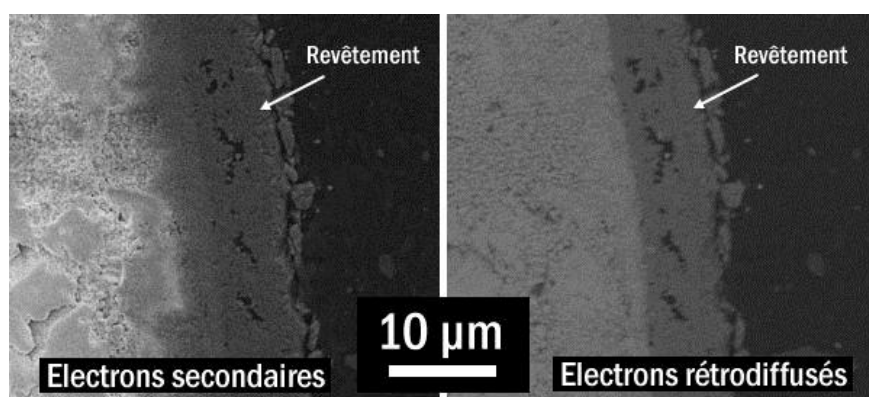


Figure V-18 : Vues en coupe des substrats zircaloy revêtus (par du $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$) après traitement thermique de l'ATG
Comparaison de l'état du revêtement suivant le détecteur choisi (électrons secondaires ou rétrodiffusés)

b. DRX

Les analyses par DRX de ces deux éprouvettes donnent toujours des résultats finaux comparables à ceux des éprouvettes revêtues de chrome métallique cristallisé. Tout le revêtement est oxydé en Cr_2O_3 , ainsi que le substrat en ZrO_2 . Aucune trace des phases identifiées lors des tests de tenue en température sous atmosphère inerte n'a été retrouvée (Cr_7C_3 , Cr_7C_3 et CrSi_2).

c. EDS

Les analyses EDS effectuées sur une des deux éprouvettes passées en ATG montrent que tout le substrat est oxydé, comme présenté en Figure V-19, avec un rapport des pics EDS O/Zr d'environ 0,33, la même valeur que le substrat nu en zircaloy-4 qui avait passé le même test. Le silicium, le chrome et le carbone présents dans le revêtement sont parfois bien visibles suivant la proximité du pointé EDS avec le revêtement (le pointé se faisant avec un faisceau d'une certaine largeur). Certains éléments d'alliage du zircaloy-4 peuvent être détectés, le fer notamment.

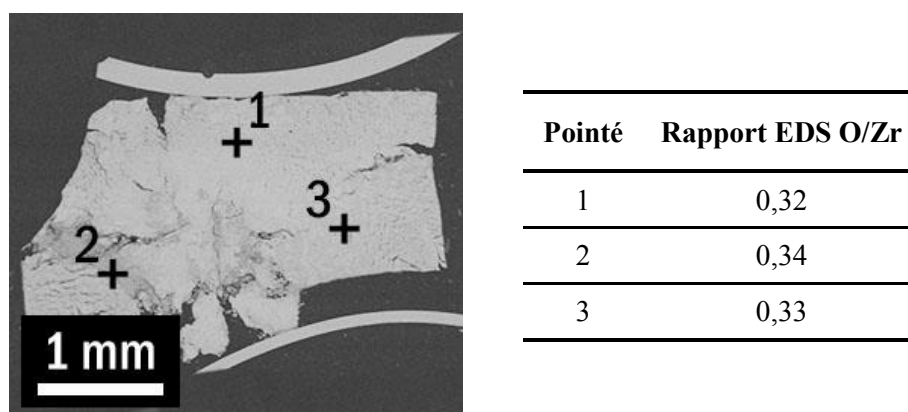


Figure V-19 : Pointés EDS sur substrat zircaloy-4 revêtu (par $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$), réalisés suivant le cliché MEB associé (en mode électrons rétrodiffusés) après ATG

De la même manière, l'oxygène est très présent dans le revêtement après ATG. Le ratio des pics EDS O/Cr est constant, avec une valeur moyenne d'environ 1,95, ce qui se rapproche des autres revêtements, Cr_xC_y et $\text{Cr}(\text{S})$ sur substrat zircaloy-4. Le revêtement de $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$ est totalement oxydé comme l'était $\text{Cr}(\text{S})$.

6.3. Conclusions sur $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$ sur zircaloy-4

Les revêtements de carbures de chrome amorphes dopés au silicium (environ 2 % at.) résistent moins bien à l'oxydation haute température que les carbures de chrome amorphes non dopés. Malgré le retard à la cristallisation observé engendré par le dopage au silicium (750 °C au lieu de 580 °C, voir paragraphe E.2.3. du chapitre III), l'oxydation catastrophique n'est ni évitée ni repoussée. Une protection du zircaloy est cependant observée puisque le début de l'oxydation du substrat est repoussé vers 700 °C sous air humide et 800 °C sous air sec au lieu de 500 °C pour le zircaloy nu.

D. Test # 3 : Oxydation à 1100 °C suivie d'une trempe à l'eau

1. Description du test fait au CEA

Différentes plaquettes en zircaloy-4 de dimension 14*45*1,4 mm, dites « type CEA » (simulation de conditions accidentelles), ont été envoyées à M. Fernando Lomello qui leur a fait subir un test d'oxydation (chauffé à 1100 °C pendant 14 min puis trempe à l'eau de 10 s). Ensuite, les éprouvettes ont été analysées par SDL (Spectrométrie de Décharge Luminescente) au CEA Saclay puis par les moyens complémentaires de caractérisation au CIRIMAT. Un descriptif plus complet de ce test est donné dans le paragraphe B.3.3. du chapitre II.

Trois éprouvettes revêtues (à 450 °C et $6,7 \cdot 10^3$ Pa) de **carbures de chrome amorphes** avaient été fournies : 9 μm , 5-6 μm et 2-3 μm d'épaisseurs environ.

Deux éprouvettes **revêtues de Cr métallique multicouche** de 2-3 et 4-5 μm d'épaisseur ont également été testées (empilement de 9 couches déposé à 450 °C et $6,7 \cdot 10^3$ Pa).

2. Caractérisation de Cr_xC_y sur zircaloy-4 après oxydation

2.1. Analyses SDL

Les courbes provenant des analyses par SDL sont présentées en Figure V-20, Figure V-21 et Figure V-22. Cinq zones peuvent être distinguées sur chacune.

Sur la Figure V-20, pour un revêtement d'épaisseur initiale 9 μm , la première zone fait environ 1,5 μm . Elle est caractérisée par un signal fortement bruité. Cependant, les compositions moyennes en Cr et O ne varient pratiquement pas, alors que Zr et C sont inexistantes. Le bruit dans cette zone pourrait provenir de son caractère isolant ou alors d'hétérogénéités dues à des effets de surface. En partant de cette première zone et en allant plus en profondeur, on trouve une deuxième zone de transition où les concentrations en Cr et C augmentent tandis que celle de l'oxygène décroît rapidement (épaisseur approximative de 2,5 μm). La troisième zone commence au moment où la teneur en Cr et en C sont maximales et où l'oxygène est quasiment absent (épaisseur approximative de 3 μm). La quatrième zone correspond au moment où la teneur en Cr commence chuter, où le Zr commence à apparaître et où le C est en décroissance (épaisseur d'environ 15 μm). La cinquième et dernière zone est l'endroit où Cr et C ont complètement disparu et où le Zr a atteint son maximum. De ces observations vient l'interprétation suivante :

- Première zone : oxyde de chrome de surface (1,5 μm) ;
- Deuxième zone : revêtement partiellement oxydé, de type oxycarbure de chrome (2,5 μm) ;
- Troisième zone : revêtement Cr_xC_y non oxydé (3 μm) ;
- Quatrième zone : zone de diffusion du Cr et du C dans le substrat (15 μm) ;
- Cinquième zone : substrat zircaloy.

Ainsi pour un revêtement d'épaisseur initiale 9 μm , les trois premières zones font environ 7 μm et une partie du Cr et du C à l'interface initiale revêtement-substrat est consommée par la diffusion dans le zircaloy. Ces zones sont directement notées sur la Figure V-20.

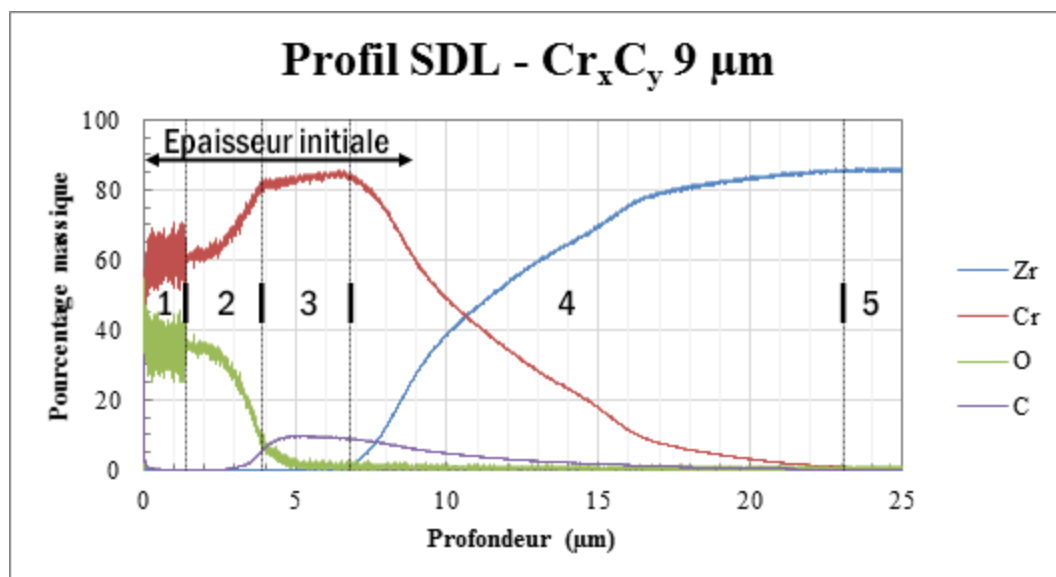


Figure V-20: Profil élémentaire en profondeur mesuré par SDL pour l'échantillon de zircaloy-4 revêtu de 9 μm de Cr_xC_y oxydé par le test CEA (1100 $^{\circ}\text{C}$ / 14 min puis trempe à l'eau 10 s)

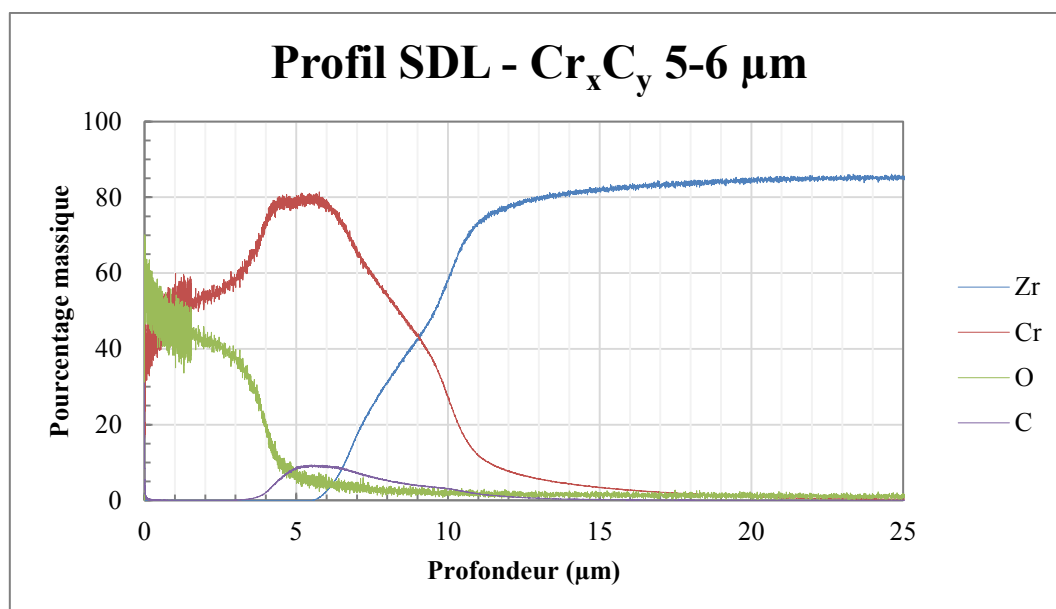


Figure V-21 : Profil élémentaire en profondeur mesuré par SDL pour l'échantillon zircaloy-4 revêtu de 5-6 μm de Cr_xC_y oxydé par le test CEA (1100 $^{\circ}\text{C}$ / 14 min puis trempe à l'eau 10 s)

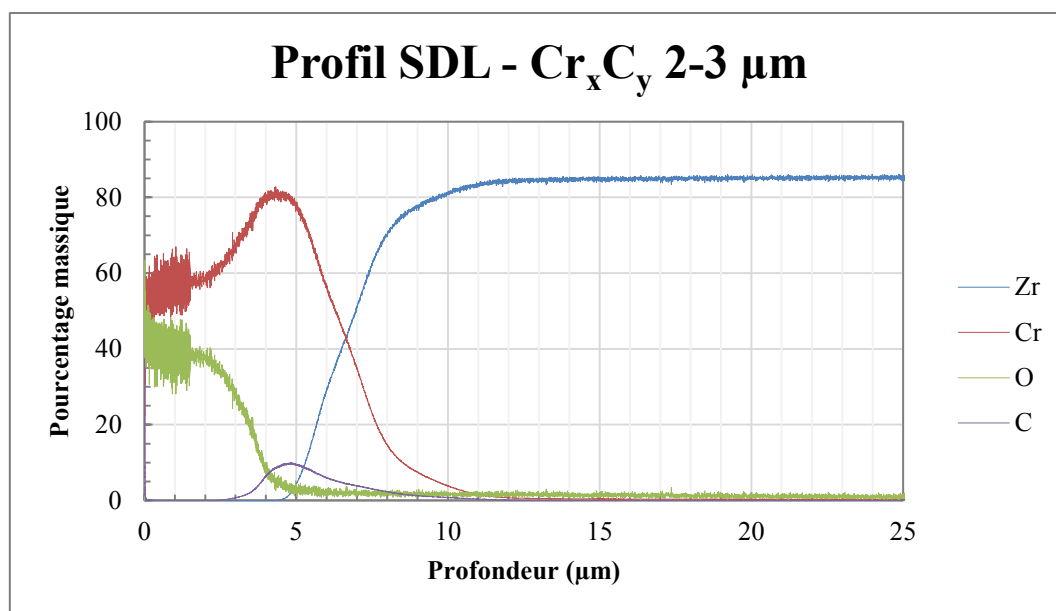


Figure V-22 : Profil élémentaire en profondeur mesuré par SDL pour l'échantillon zircaloy-4 revêtu de 2-3 μm de Cr_xC_y oxydé par le test CEA (1100 °C / 14 min puis trempe à l'eau 10 s)

Plus l'épaisseur initiale du revêtement Cr_xC_y est importante, plus le revêtement non oxydé est épais et plus la zone de diffusion du revêtement non oxydé dans le substrat l'est aussi (voir Tableau V-4). Par contre, l'épaisseur du revêtement oxydé ne change pas avec environ 1,5 μm de Cr_2O_3 en surface et 2,5 μm de zone de transition partiellement oxydée (oxycarbure de chrome). Le phénomène d'oxydation étant superficiel et les conditions d'oxydation étant les mêmes, il est cohérent que l'épaisseur de Cr_2O_3 et de l'oxycarbure soient identiques dans la mesure où tout le revêtement Cr_xC_y n'a pas été consommé.

L'épaisseur de la zone de diffusion entre le revêtement Cr_xC_y avec le substrat zircaloy-4 est quant à elle variable en fonction de l'épaisseur initiale du revêtement. Plus cette dernière est élevée, plus la zone de diffusion est importante. A épaisseur comparable, cette zone est quatre fois plus importante après le traitement thermique lié au test qu'avant, avec environ 11 μm contre 2,5 μm . (voir le profil SDL du revêtement non oxydé au paragraphe B.2.6. du chapitre III). L'essentiel de la diffusion à cette interface provient donc du test d'oxydation, mais celui-ci étant le même pour chaque échantillon, ces conditions n'expliquent pas la différence dans les profondeurs de diffusion. Celle-ci est peut-être due à une quantité croissante de chrome disponible pour la diffusion pour une épaisseur de revêtement croissante, constituant une force motrice d'autant plus grande.

Les compositions élémentaires des revêtements sont comparables pour chaque échantillon, en zone oxydée et non oxydée, avec les courbes qui atteignent les mêmes pourcentages massiques et suivent les mêmes tendances. La conversion en pourcentages atomiques donne en moyenne $\text{Cr}_{0,60}\text{C}_{0,35}\text{O}_{0,05}$, ce qui reste très proche des résultats trouvés en microsonde pour ce type de revêtement : $\text{Cr}_{0,64}\text{C}_{0,33}\text{O}_{0,03}$.

Tableau V-4 : Epaisseurs approximatives des différentes zones après le test d'oxydation CEA à 1100 °C / 14 min puis trempe à l'eau 10 s sur les éprouvettes revêtues de Cr_xC_y (les valeurs sont déduites des profils SDL sauf l'épaisseur initiale estimée par MEB)

Epaisseur initiale Cr_xC_y (μm)	Epaisseur Cr_2O_3 (μm)	Epaisseur zone de transition CrCO (μm)	Epaisseur finale Cr_xC_y (μm)	Epaisseur zone diffusion dans substrat (μm)
9	1,5	2,5	3	15
5-6	1,5	2,5	2	11
2-3	1,5	2,5	1	6

2.2. Analyses MEB/EDS

a. Oxydation du revêtement et du substrat

Après le test d'oxydation au CEA, le revêtement est toujours présent sur toute la surface de l'éprouvette avec quelques fissures visibles. Il est oxydé, constitué principalement en surface de Cr_2O_3 , a une microstructure granulaire assez poreuse et une morphologie de surface en chou-fleur. La porosité de la couche d'oxyde peut s'expliquer par l'oxydation du carbone du revêtement Cr_xC_y qui libère du CO_2 gazeux. En profondeur, le substrat zircaloy-4 garde sa structure en grains (taille autour de 500 μm). Il est à noter que ce dernier n'est pas oxydé. L'observation de ce dernier a été possible grâce aux analyses SDL qui ont laissé un cratère, mettant à nu le substrat sous le revêtement. Ces deux microstructures sont présentées en Figure V-23.

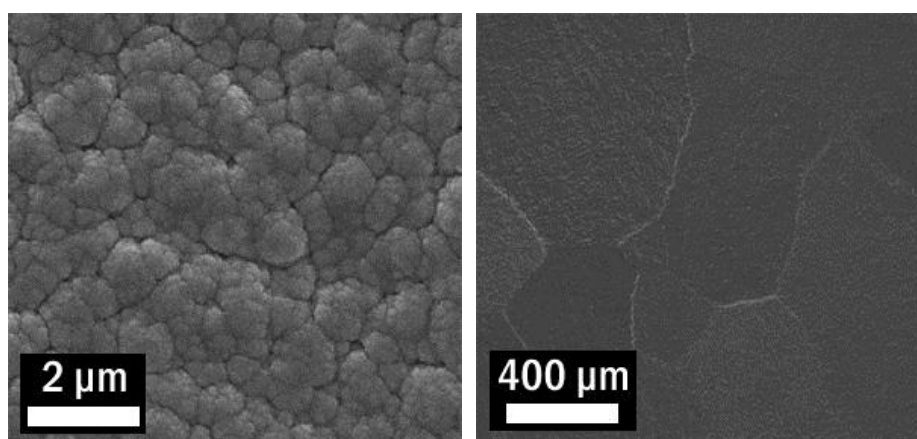


Figure V-23 : Gauche : Microstructure du revêtement oxydé, vue de dessus
Droite : Microstructure à gros grains du substrat zircaloy non oxydé, vue de dessus (analyse en fond de cratère SDL)

Certaines fissures du revêtement ont été occasionnées pendant ou avant le test d'oxydation et d'autres pendant la préparation de l'échantillon pour les observations en coupe. Dans le cas où aucune fissure n'est visible, trois zones peuvent être repérées : revêtement oxydé en surface, revêtement non oxydé et substrat zircaloy-4 non oxydé. Si une fissure s'est ouverte après le test d'oxydation au CEA, les mêmes trois zones sont présentes mais traversées par cette fissure. Par contre, si la fissure s'est ouverte avant le

test d'oxydation au CEA, du zircaloy-4 oxydé est visible ainsi que du revêtement oxydé le long de la fissure (exemple en Figure V-24). Dans ce cas, l'oxydation du substrat est très localisée à la zone accessible à l'atmosphère du test, et elle ne peut donc progresser que grâce à l'apport d'oxygène par cette fissure.

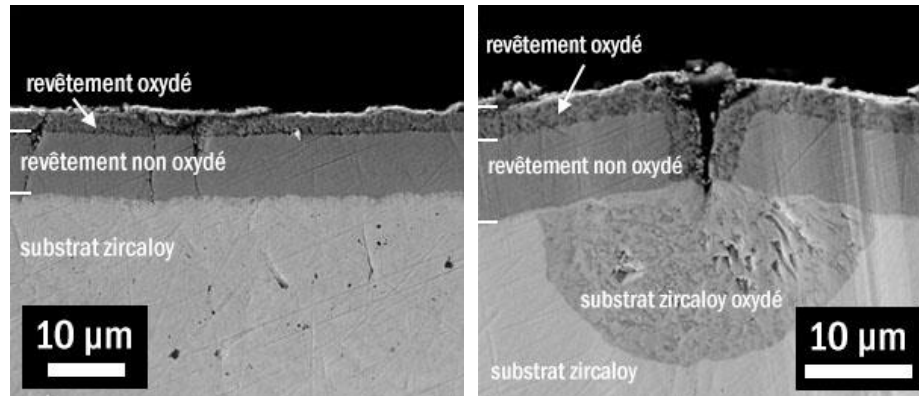


Figure V-24 : Comparaison entre une zone non fissurée (à gauche) et une zone avec une fissure qui s'est ouverte avant le test d'oxydation CEA (à droite) pour l'échantillon zircaloy-4 revêtu de 9 µm de Cr_xC_y oxydé par le test CEA

Cette observation est en accord avec les profils SDL mesurés et présentés dans la partie précédente, en termes de composition (les éléments détectés par EDS coïncident) mais au premier coup d'œil, ce n'est pas le cas pour les épaisseurs de chaque zone. De plus, la zone constituée d'oxycarbures de chrome n'est pas visible. La partie présentée comme le « revêtement oxydé » sur les clichés MEB de la Figure V-24 est trop faible et le « revêtement non oxydé » est trop épais par rapport aux zones définies par SDL pour cet échantillon revêtu de 9 µm avec du Cr_xC_y amorphe (voir Tableau V-4) :

- 1,5 µm d'oxyde de chrome Cr_2O_3 ;
- 2,5 µm d'oxycarbures de chrome ;
- 3 µm de Cr_xC_y non oxydés.

Les clichés pris avec le MEB montrent des interfaces franches en mode électrons secondaires (voir Figure V-24). Ce mode correspond à un contraste topographique, c'est-à-dire des différences de microstructure par exemple, et non un contraste chimique, qui ferait apparaître dans des tons différents des éléments dont le numéro atomique ne serait pas le même. Or, l'analyse par SDL fournit justement les compositions élémentaires mais pas d'informations sur la structure. Suivant la composition de chaque phase, les atomes s'arrangent différemment entre eux, occasionnant une microstructure différente. Dans notre cas la différence entre chaque microstructure se fait de manière marquée alors que les compositions élémentaires suivent des variations plus douces, d'où la différence entre les épaisseurs de chaque zone. De plus, la représentation des profils SDL en fonction de la profondeur abrasée suppose une vitesse de décapage identique pour chaque zone/phase traversée, ce qui n'est pas toujours exact. En résumé, les épaisseurs mesurées sont fiables et discutables pour une technique donnée et une série d'échantillons, mais elles ne sont pas strictement comparables d'une technique à l'autre. Par contre, les tendances sont toujours les mêmes pour une technique de mesure donnée.

D'autres défauts relatifs au revêtement ont été occasionnés par le test d'oxydation. Une décohésion du revêtement sur une assez grande longueur (environ 3 mm) est présentée en Figure V-25. La pénétration de l'oxygène se fait alors sur environ 50 µm de profondeur.

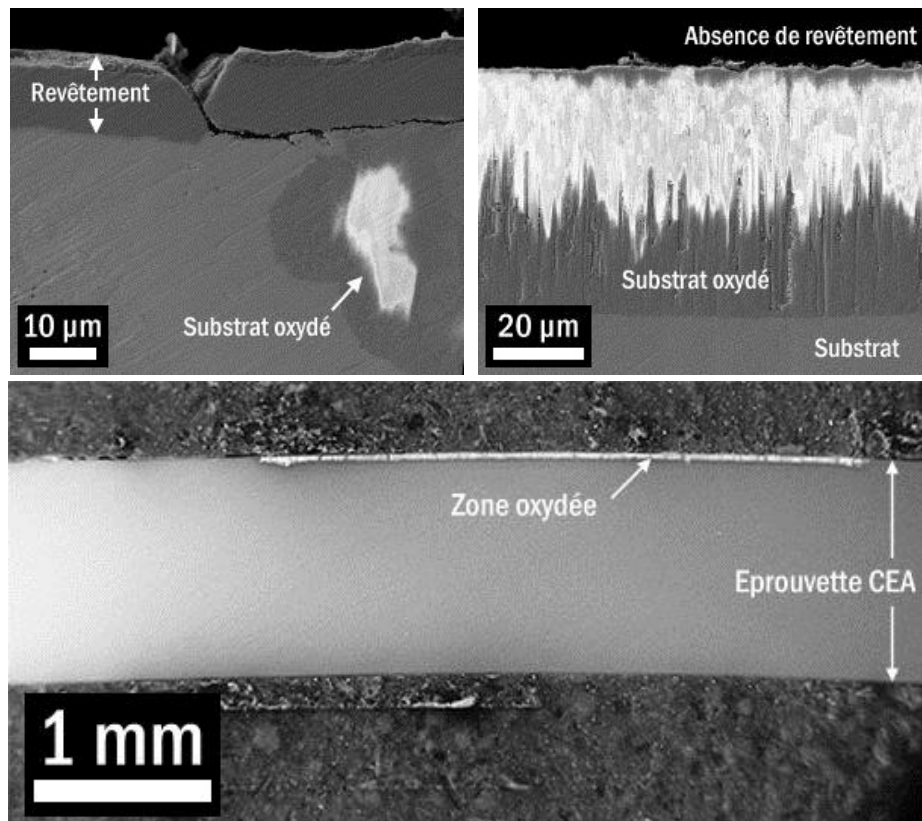


Figure V-25 : Décohésion du revêtement entraînant une oxydation partielle du substrat en zircaloy-4

Haut gauche : Perte d'adhérence du revêtement (échantillon 9 µm)

Haut droite : Substrat oxydé par la décohésion du revêtement (échantillon 5-6 µm)

Bas : Vue globale de la zone oxydée (échantillon 5-6 µm)

Malgré l'apparition de défauts dans le revêtement entraînant une oxydation du substrat pendant le test réalisé au CEA, force est de constater que contrairement aux tests ATG déjà effectués où les éprouvettes avaient été poussées à leurs limites, cette fois elles ont très bien résisté en n'étant quasiment pas dégradées visuellement. Seules quelques fissures et parfois un arrachement du revêtement sont à noter, en plus de la déformation liée au traitement thermique. Une demi-éprouvette est présentée en Figure V-26, l'autre moitié ayant été enrobée pour être ensuite observée au MEB.

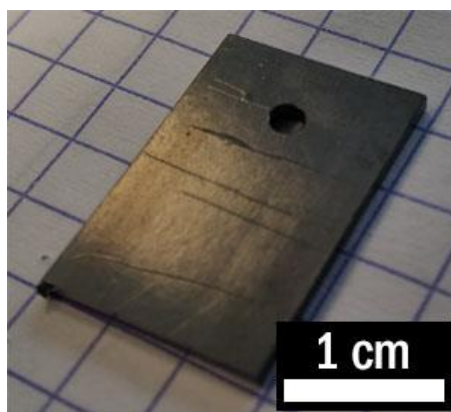


Figure V-26 : Demi-éprouvette après test d'oxydation au CEA (échantillon 9 µm)

b. Conformité du revêtement

Les observations MEB montrent que le revêtement est tout à fait conforme sur des surfaces non planes, et ce bien que le substrat soit brut d'usinage, c'est-à-dire présente une certaine rugosité de surface. Aussi bien sur les bords et coins de l'éprouvette que sur toute sa surface, le revêtement est homogène en épaisseur et il recouvre parfaitement toutes les aspérités, comme le montrent les clichés de la Figure V-27. La protection est donc bien assurée de ce côté.

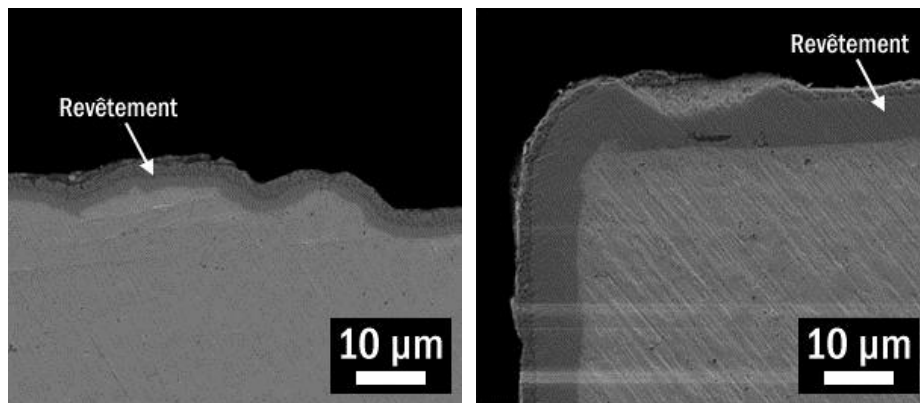


Figure V-27 : Bonne conformité du revêtement, le long ou en coin de l'éprouvette après le test d'oxydation au CEA
Gauche : Revêtement de 2-3 µm – **Droite :** Revêtement de 9 µm

c. Influence de l'épaisseur du revêtement

Les prises de masse constatées lors du test d'oxydation au CEA sont :

- 9 µm : 0,414 mg.cm⁻² ;
- 5-6 µm : 0,543 mg.cm⁻² ;
- 2-3 µm : 0,288 mg.cm⁻².

Il est important de préciser que l'échantillon 5-6 µm avait perdu une partie du revêtement après le test d'oxydation à cause de la décohésion présentée en Figure V-25. La prise de masse concerne donc non seulement le revêtement mais aussi le substrat zircaloy qui s'est anormalement oxydé. En revanche, les échantillons 9 µm et 2-3 µm n'ont pas subi ce phénomène et la prise de masse correspond uniquement à l'oxydation du revêtement (et du substrat au niveau de quelques défauts locaux de type fissures). Elles sont donc plus faibles, avec une prise de masse plus importante pour l'échantillon 9 µm, ce qui correspond aux clichés MEB effectués qui montrent une plus forte avancée de l'oxydation au sein du revêtement (voir Figure V-28). Le rapport de prise de masse de l'échantillon 9 µm sur l'échantillon 2-3 µm est comparable au rapport des épaisseurs de revêtements oxydés : 1,44 contre 1,59.

L'épaisseur de la couche oxydée du revêtement est croissante pour des épaisseurs de revêtement croissantes, ce que montre clairement la Figure V-28. La couche oxydée va d'environ 3 à 2 µm pour des épaisseurs de revêtement qui vont de 9 à 2-3 µm. Il semblerait que le phénomène limitant cette oxydation ne soit pas l'apport en oxygène venant de l'extérieur mais plutôt les quantités de chrome et de carbone disponibles. Le traitement d'oxydation était évidemment le même pour tous les échantillons. Le contraste topographique fourni par le MEB donne une identification de zone qui est toujours différente de celles trouvées par la SDL pour les raisons évoquées précédemment.

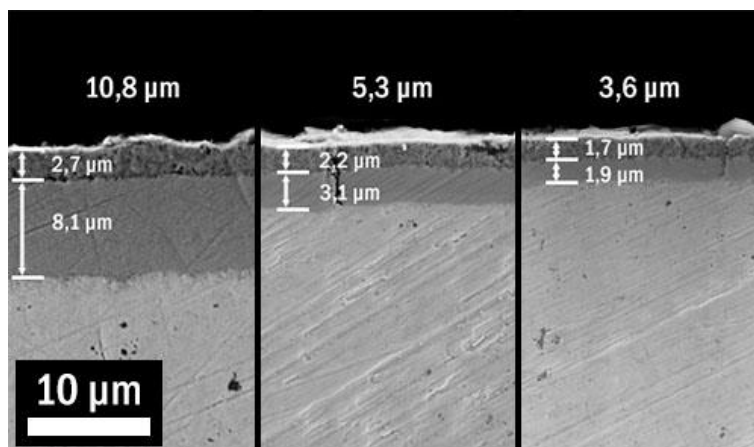


Figure V-28 : Comparaison de l'oxydation du revêtement suivant son épaisseur (pour les trois échantillons)
Épaisseur totale du revêtement puis mesure des couches oxydée et non oxydée
Gauche : Echantillon 9 μm – **Milieu :** Echantillon 5-6 μm – **Droite :** Echantillon 2-3 μm

2.3. Analyses DRX

Les analyses DRX effectuées après les tests d'oxydation au CEA sur les trois plaquettes entières révèlent la présence des phases cristallines suivantes :

- 9 μm : Cr_2O_3 , Cr_3C_2 ;
- 5-6 μm : Cr_2O_3 , Cr_3C_2 , Zr ;
- 2-3 μm : Cr_2O_3 , Cr_3C_2 , Zr, ZrC.

Un exemple de diffractogramme obtenu est présenté en Figure V-29.

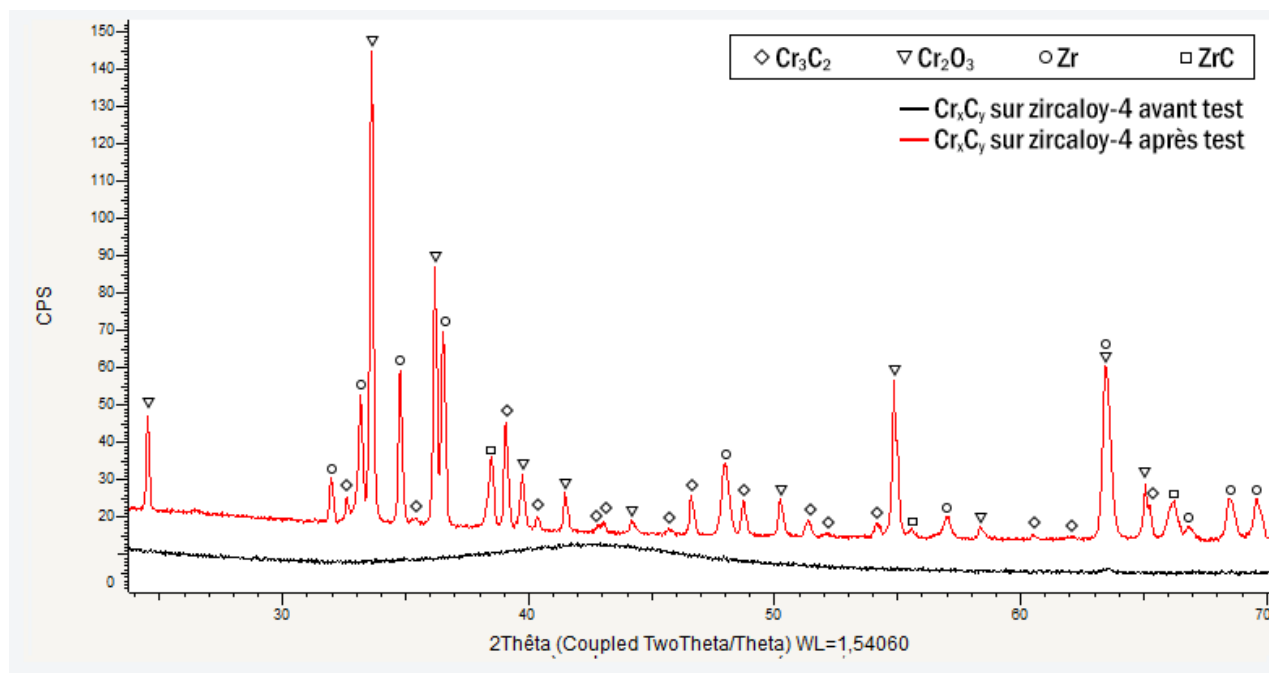


Figure V-29 : Identification des phases cristallisées dans le diffractogramme de l'échantillon Cr_xC_y 2-3 μm sur substrat Zircaloy-4 (noté Zr) avant (en noir) et après le test d'oxydation au CEA (en rouge)

Les phases toujours identifiées sont Cr_2O_3 et Cr_3C_2 , c'est-à-dire le revêtement oxydé en surface et le revêtement Cr_xC_y non oxydé qui a cristallisé à cause de la montée en température occasionnée par le traitement (la cristallisation se produisant vers 580 °C sous atmosphère inerte, voir le paragraphe B.2.4. du chapitre III). Pour les échantillons où le revêtement est moins épais (5-6 μm et 2-3 μm), le substrat Zr est visible. Ce dernier n'est pas oxydé ou pas assez pour ressortir en DRX. Enfin, pour l'échantillon 2-3 μm , une phase de carbure de zirconium ZrC (PDF 00-35-087) cubique (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$) avec un paramètre de maille d'environ 4,7 Å a été identifiée. Elle provient certainement de la diffusion du carbone dans le substrat qui avait été observée sur les profils SDL. Soit elle n'a été détectée que sur cet échantillon et est présente sur tous, soit elle n'est effectivement présente que sur cet échantillon. La première proposition semble plus probable, puisque les conditions du traitement sont les mêmes pour tous les échantillons. Il est possible qu'elle n'ait été identifiée dans les autres échantillons pour des raisons d'épaisseur de revêtement ou de quantités.

2.4. Conclusions sur Cr_xC_y sur zircaloy-4

Il n'y a pas d'oxydation du substrat détectée à grande échelle à l'issue de ce test #3, les éprouvettes sont toujours entières et en bon état. Les analyses DRX n'ont permis d'identifier aucune phase à base de zirconium oxydé. Le revêtement étant bien conforme en épaisseur, la protection du substrat contre l'oxydation est efficace. C'est le revêtement en carbures de chrome amorphes qui s'oxyde en Cr_2O_3 et non le substrat. L'oxydation est partielle suivant l'épaisseur, pas plus de la moitié de l'épaisseur totale du revêtement n'est oxydée pour le revêtement le plus fin et un quart pour le plus épais (soit 9 μm). De la diffusion de Cr et de C est observée dans le substrat, venant du procédé CVD. Celle-ci est renforcée par le traitement thermique lié au test d'oxydation, se traduisant par la formation de la phase ZrC, ce qui ne peut que renforcer l'adhérence entre le substrat et le revêtement.

3. Caractérisation de Cr(S) sur zircaloy-4 après oxydation

3.1. Analyses SDL

Les deux éprouvettes en zircaloy-4 revêtues de chrome métallique cristallisé (empilement de 9 couches élaboré à 400 °C et $6,7 \cdot 10^3$ Pa) ont subi le même test d'oxydation suivie d'une trempe. Des profils SDL ont été réalisés a posteriori et sont présentés en Figure V-30 et Figure V-31.

Ces deux profils peuvent être découpés en plusieurs zones, suivant les éléments présents en fonction de la profondeur analysée. En prenant l'exemple de la Figure V-30, quatre zones sont distinguables. La première zone correspond à la présence de Cr et O. Le chrome augmente lentement tandis que l'oxygène fait l'inverse. Puis arrive une rupture de pente dans les compositions qui marque le début de la deuxième zone. L'oxygène continue de diminuer et le chrome d'augmenter, mais de façon plus marquée (des traces de Zr sont détectées). Ensuite le zirconium augmente significativement dans la troisième zone et la teneur en chrome chute, tandis que le carbone fait une courte apparition. Enfin, quand Zr atteint sa valeur maximale, il s'agit de la quatrième zone. Il n'y a plus de carbone, plus de chrome et plus d'oxygène.

Les quatre zones peuvent être décrites de la manière suivante :

- Première zone : oxyde de chrome de surface (1,3 μm) ;
- Deuxième zone : zone de transition, revêtement partiellement oxydé (1,8 μm) ;
- Troisième zone : zone de diffusion du Cr et du C dans le substrat (2 μm) ;
- Quatrième zone : substrat zircaloy.

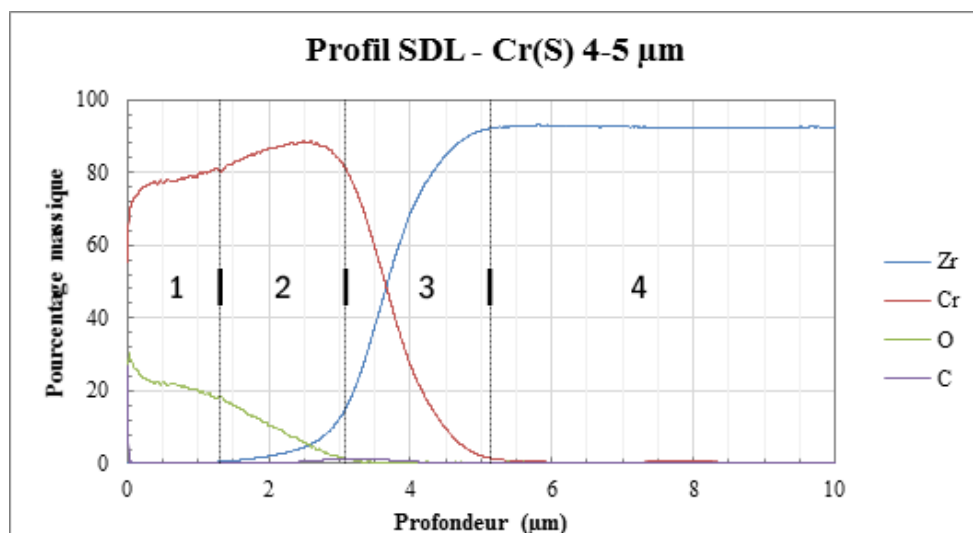


Figure V-30 : Profil élémentaire en profondeur mesuré par SDL pour l'échantillon de zircaloy-4 revêtu de 4-5 μm de Cr(S) oxydé par le test CEA (1100 °C / 14 min puis trempe à l'eau 10 s)

Très peu de soufre a été observé avec cette technique, à peine 0,003 % atomiques. Malgré ce niveau très bas, on retrouve un pic imitant celui du carbone. Le signal est beaucoup plus bruité que pour les autres éléments. Il s'agit sans doute du traitement d'oxydation qui fait dégazer le soufre sous la forme SO_2 .

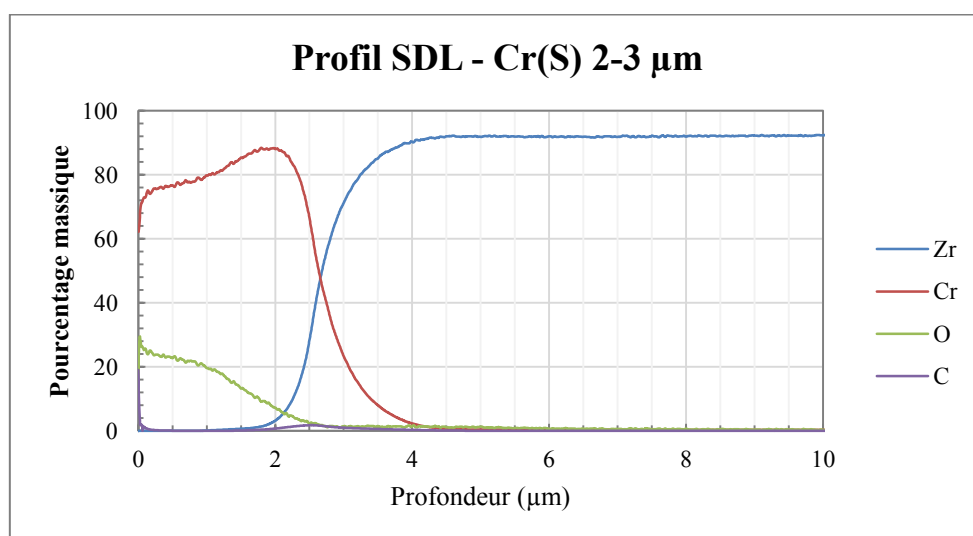


Figure V-31 : Profil élémentaire en profondeur mesuré par SDL pour l'échantillon de zircaloy-4 revêtu de 2-3 μm de Cr(S) oxydé par le test CEA (1100 °C / 14 min puis trempe à l'eau 10 s)

Contrairement aux revêtements en carbures de chrome amorphe, il ne semble pas y avoir de zone du revêtement qui n'est pas oxydée. Il n'y a pas clairement une profondeur à laquelle le revêtement ne contient pas d'oxygène. Cependant il est possible que les revêtements en chrome métallique élaborés pour cette campagne d'essais aient été plus contaminés en oxygène lors du procédé de dépôt. Ce défaut de préparation pourrait alors expliquer que la deuxième zone, seulement partiellement oxydée, soit en fait la couche initiale sur laquelle aurait poussée l'oxyde.

Les épaisseurs de ces couches déterminées par SDL sont données dans le Tableau V-5. Les épaisseurs de la zone de diffusion du revêtement dans le substrat sont beaucoup plus faibles que pour les revêtements en carbure de chrome amorphes (Tableau V-4), à épaisseur de revêtement initiale comparable. Toutefois, la température de consigne du réacteur est de 50 °C plus faible, avec 400 °C pour Cr(S) et 450 °C pour Cr_xC_y. Il est donc normal que la zone de diffusion engendrée par le procédé de dépôt soit plus faible. Les profils élémentaires ont de plus des variations moins marquées que pour Cr_xC_y, ce qui rend la détermination des épaisseurs de chaque zone moins précise.

Tableau V-5 : Epaisseurs approximatives des différentes zones après le test d'oxydation CEA à 1100 °C / 14 min puis trempe à l'eau pendant 10 s sur les éprouvettes en zircaloy-4 revêtues de Cr(S) métallique (les valeurs sont déduites des profils SDL sauf l'épaisseur initiale estimée par MEB).

Epaisseur initiale Cr(S) (μm)	Epaisseur Cr ₂ O ₃ (μm)	Epaisseur zone de transition CrO (μm)	Epaisseur zone diffusion dans substrat (μm)
4-5	1,3	1,8	3,0
2-3	1,0	1,2	2,0

3.2. Analyses MEB/EDS

Après le test d'oxydation CEA, le revêtement a toujours une apparence cristallisée. Les grains visibles sur la surface sont plus petits et plus facettés, avec des bords plus saillants. Il n'y a plus d'amas nodulaires comme des choux-fleurs, la rugosité de surface due à l'usinage du substrat est moins marquée comme si l'oxyde avait tout recouvert. Deux clichés représentatifs de l'état du revêtement avant et après le traitement d'oxydation CEA sont présentés en Figure V-32 (à gauche et au milieu). Le revêtement est aussi lacéré de plusieurs fissures, qui vont dans le sens perpendiculaire aux rayures qui étaient sur le substrat à cause de son usinage (à droite en Figure V-32).

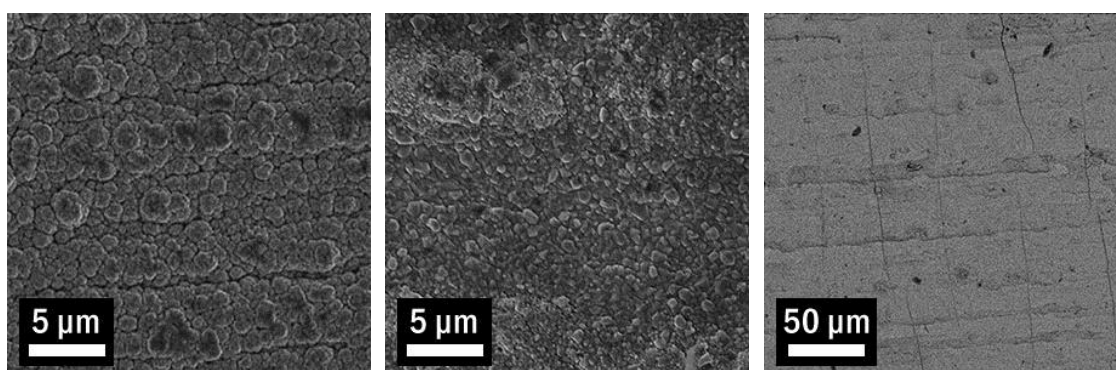


Figure V-32 : Etat du revêtement en chrome métallique avant (à gauche) et après (au milieu et à droite) le test CEA

Les prises de masse constatées lors du test d'oxydation au CEA sont :

- 4-5 μm : 2,28 mg.cm^{-2} ;
- 2-3 μm : 2,06 mg.cm^{-2} .

Le revêtement pour lequel l'épaisseur est la plus grande montre la plus importante prise de masse. Il faut en effet regarder les éprouvettes en coupe pour mieux comprendre. Le revêtement n'a pas tenu sur les faces latérales du substrat en zircaloy ou alors s'est fait complètement oxydé à cause d'une épaisseur trop faible à cet endroit, révélant le substrat à l'oxygène. L'éprouvette recouverte de 4-5 μm de Cr(S) montre une oxydation plus poussée du substrat sur les faces latérales, d'où une prise de masse ramenée à la surface totale de l'éprouvette plus grande. Il est intéressant de remarquer que c'est le seul endroit où le substrat est oxydé, le revêtement a bien joué son rôle protecteur sinon.

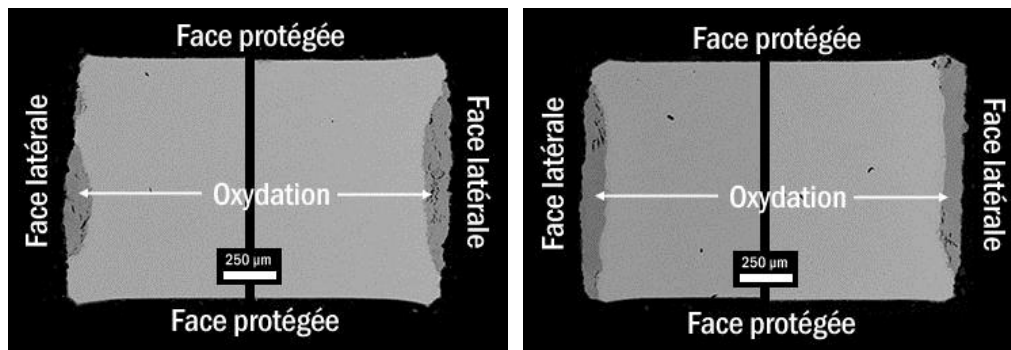


Figure V-33 : Vue en coupe des éprouvettes en zircaloy (revêtues de 2-3 μm de Cr(S) à gauche et 4-5 μm à droite) révélant l'oxydation sur les faces latérales du substrat

L'observation de ces éprouvettes en tranche permet de constater l'irrégularité de l'oxydation sur tout le revêtement. Comme déjà remarqué à propos de la figure précédente, seules les faces latérales ont constitué un point d'entrée de l'oxygène pour le substrat. Le revêtement résiste sur le reste de l'éprouvette. Un exemple est montré en Figure V-34.

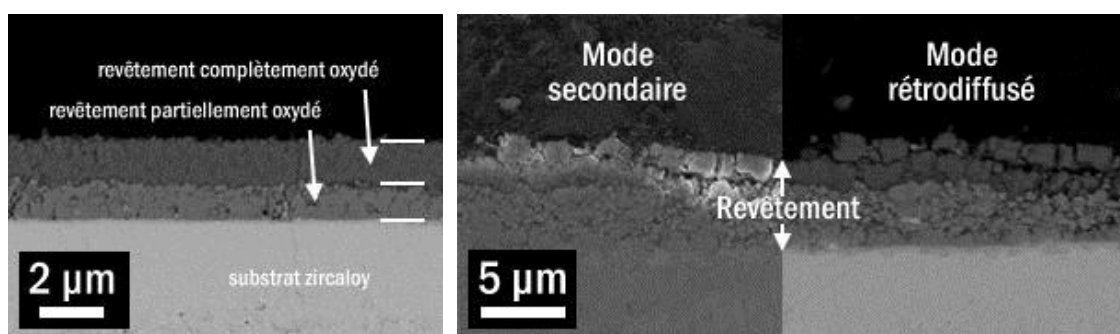


Figure V-34 : Gauche : Oxydation du revêtement en chrome métallique, ici sur l'éprouvette recouverte avec 2-3 μm
Droite : Comparaison entre le mode électrons secondaires et électrons rétrodiffusés du MEB sur l'éprouvette 4-5 μm

Force est de constater aussi que les traces de la structure multicouche du revêtement ne sont plus bien visibles, si ce n'est peut-être la taille des grains qui ont cristallisé après le traitement thermique subi (voir le cliché MEB en Figure V-34). L'apparition de ces grains et des joints entre eux va à l'encontre de l'optimisation de la microstructure du revêtement lors de son dépôt. Une succession de couches denses, cristallisées de manière équiaxe avait été réalisée pour réduire au maximum la pénétration de

l'oxygène, en diminuant le nombre de chemins préférentiels de diffusion perpendiculaires à la surface. Si cette stratégie est bien meilleure que celle conduisant à une microstructure colonnaire, elle n'est toutefois pas suffisante car les joints de grains restent le chemin préférentiel pour l'oxygène, même s'ils sont parallèles à la surface.

Il est remarquable que les revêtements en carbures de chrome amorphes n'aient pas cristallisés sous forme de grains et restent très dense, à l'inverse de ceux en chrome métallique. Il est assez courant que les microstructures initiales influencent fortement celles des phases formées. De manière plus générale, ces revêtements sont plus endommagés après ce test que ceux en carbures de chrome.

3.3. Analyses DRX

Les analyses DRX effectuées après les tests d'oxydation au CEA, sur les deux plaquettes révèlent la présence des phases cristallines suivantes : Cr, Cr_2O_3 , Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 et Zr (voir Figure V-35). L'épaisseur des revêtements est assez faible pour que le substrat en zircaloy soit présent sur les diffractogrammes. Aucune oxydation de ce dernier n'est visible, ce qui est en accord avec les observations MEB. En effet, c'est une des deux plus grandes faces de la plaquette qui ont été passées en DRX, pas les faces latérales (qui elles sont oxydées). La phase majoritairement détectée est l'oxyde de chrome, les phases de chrome métallique et de carbures de chrome sont peu intenses. Malgré la faible teneur en carbone du revêtement, cela a suffi à faire cristalliser des carbures. Il s'agit des deux phases avec le rapport Cr/C les plus importants. Il est probable qu'il n'y avait pas assez de carbone pour cristalliser Cr_3C_2 comme cela avait pu être le cas avec les revêtements de carbures de chrome.

Le diffractogramme obtenu avant le test d'oxydation montre bien le revêtement de chrome cristallisé avec les deux phases cristallines : stable et métastable. Après le test, la phase métastable a disparu, ce qui est cohérent avec les observations déjà faites à propos de cette phase (voir chapitre III, paragraphe D.2.3.).

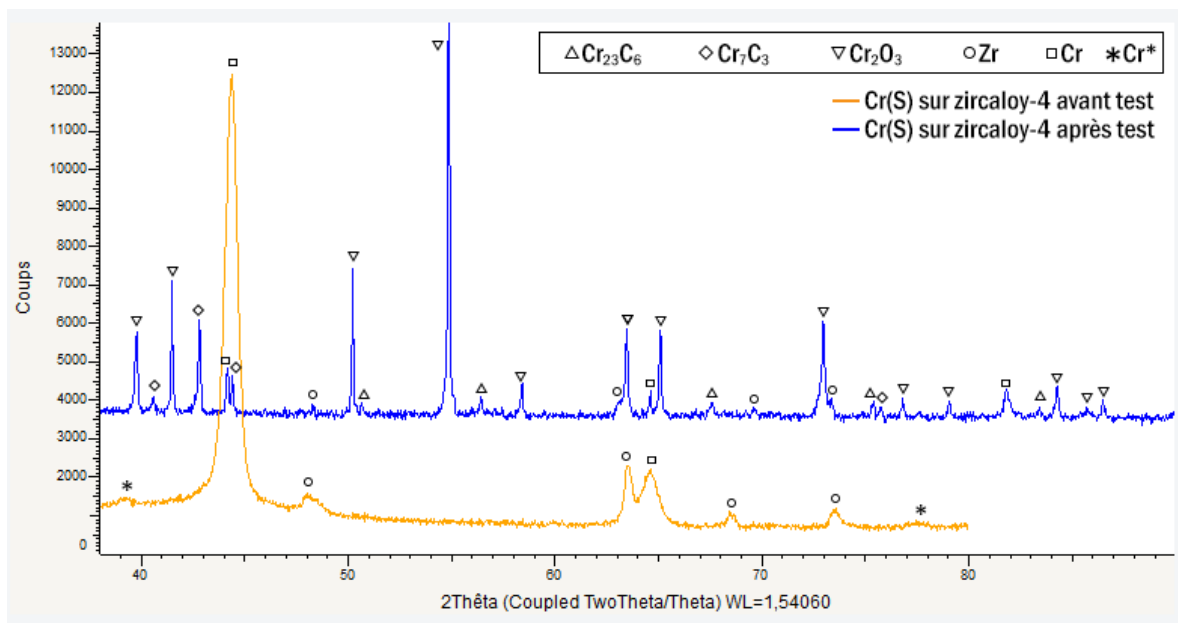


Figure V-35 : Identification des phases cristallisées dans le diffractogramme de l'échantillon Cr(S) 4-5 μm sur substrat Zircaloy-4 (noté Zr) avant (en orangé) et après le test d'oxydation au CEA (en bleu)
Cr : pics phase Cr stable - Cr*: pics spécifiques phase chrome métastable

3.4. Conclusions sur Cr(S) sur zircaloy-4

La protection qu'offrent les revêtements en chrome métallique est moins efficace que celle des carbures de chrome amorphes. Le substrat est partiellement oxydé sur les faces latérales, certainement à cause d'une moindre épaisseur du revêtement à cet endroit. Sur les parties plus épaisses, le revêtement résiste à l'oxydation et empêche la pénétration de l'oxygène dans le substrat pour les deux éprouvettes recouvertes avec 2-3 et 4-5 μm . Cependant, la cristallisation en grains du revêtement le rend plus fragile car il perd en densité. De la diffusion de Cr et de C est observée dans le substrat, mais la phase ZrC n'est pas détectée en DRX comme elle avait pu l'être pour les revêtements en carbures de chrome Cr_xC_y . De plus, la diffusion est nettement plus faible qu'avec les revêtements Cr_xC_y , non seulement à cause de la température de consigne de 50 °C plus basse, mais peut-être aussi parce que tout le chrome est rapidement consommé pour former Cr_2O_3 , ce qui le rend indisponible pour la diffusion. Ceci n'est pas le cas pour Cr_xC_y qui quant à lui résiste bien mieux à l'oxydation.

E. Conclusions

Le Tableau V-6 ci-dessous résume quelques indicateurs quantitatifs susceptibles de qualifier les performances des différents revêtements étudiés.

Tous les revêtements à base de chrome déposés augmentent la résistance à l'oxydation (sous atmosphère d'air sec ou humide) des substrats en zircaloy-4 ou en molybdène. La température à laquelle débute l'oxydation catastrophique est toujours repoussée. Elle passe de 500 °C pour le zircaloy-4 à plus de 600 °C avec un revêtement Cr(S) et 700 °C pour $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$. Pour les substrats en molybdène, leur désintégration est observée malgré le dépôt d'un revêtement, mais celle-ci apparaît à plus de 1000 °C au lieu de 750 °C quand le molybdène n'est pas protégé.

Les revêtements en carbures de chrome amorphes Cr_xC_y sont les plus performants et repoussent non seulement l'oxydation catastrophique en température mais aussi en temps. Après une rampe de l'ambiante à 1200 °C, sous air sec ou humide, un retard de jusqu'à 8200 s (soit plus de deux heures) est observé pour un revêtement d'épaisseur 9 μm . Ce retard est fonction de l'épaisseur du revêtement, plus ce dernier est épais, plus la barrière de protection à l'oxydation est efficace et le retard est long.

La microstructure optimisée de Cr(S) et son caractère cristallisé se sont finalement révélés être insuffisants. En multipliant les interfaces et les joints de grains, du fait que le revêtement ne garde pas sa microstructure dense avec la température, l'oxydation se trouve grandement facilitée. Le dopage au silicium (environ 2 % at.) des revêtements en carbures de chrome amorphes a bien repoussé la température de cristallisation mais cela n'a pas amélioré la résistance à l'oxydation. Il est possible que le peu de silicium incorporé se combine avec l'oxygène pour former des espèces volatiles ce qui fragilise le revêtement.

Le traitement thermique appliqué lors du test d'oxydation au CEA simulant l'hypothèse d'un APRP renforce très significativement la diffusion entre le chrome du revêtement et le zirconium du substrat (pour Cr(S) et Cr_xC_y qui étaient les deux types de revêtements testés au CEA). Ce phénomène est positif car il ne peut que renforcer l'adhérence des revêtements. Il conviendra cependant de vérifier que ce n'est pas le cas (ou alors dans des proportions raisonnables) pour l'hydrogène, qui peut venir fragiliser le zircaloy en s'insérant dans la matrice de zirconium. Par ailleurs, ce test a aussi démontré la supériorité de Cr_xC_y par rapport à Cr(S). Sur la totalité des éprouvettes, exceptée à quelques endroits fissurés, aucune zone du substrat n'est oxydée avec Cr_xC_y , tandis que les faces latérales des échantillons recouverts de Cr(S) le sont.

Enfin, les revêtements en carbures de chrome déposés à partir d'une solution de précurseur et de solvant recyclés n'ont pas pu être testés à cause d'un dépôt de Cr_2O_3 sur une de leurs faces au lieu de Cr_xC_y . Il faudra vérifier que leur résistance à l'oxydation est aussi bonne que pour les revêtements non recyclés. Il convient toutefois de rappeler que l'épaisseur du revêtement sur une des deux faces était très faible (environ 1 μm) et que la solution recyclée était dégradée en raison d'une origine de plusieurs collectes étalée sur un an et d'un stockage de plus de 6 mois.

Tableau V-6 : Récapitulatif des résultats mesurés lors des essais d'oxydation

Revêtement/ substrat ; épaisseur	Test #2 : Oxydation suivie en ATG (CIRIMAT)				Test #3 : oxydation à 1100°C & trempe à l'eau (CEA)					Tenue en T° sous Ar (°C)***
	Prise masse (%) air sec en fin de rampe à 1200 °C	Prise masse (%) air humide (27,5% Rh) en fin de rampe à 1200 °C	Retard (s) à l'oxydation catastrophique, air sec	Retard (s) à l'oxydation catastrophique, air humide	Prise de masse (mg/cm²)	Epaisseur zone 1 Cr ₂ O ₃ (µm)	Epaisseur zone 2 transition Cr(C,O) _x (µm)	Epaisseur zone 3 dépôt CrC (µm)	Epaisseur zone 4 diffusion dans Zr (µm)	
Zircaloy-4 nu	3 %	3 %	0 (dès 500 °C)	0 (dès 500 °C)	11,0	-	-	-	-	-
Cr _x C _y /Zr ; 2 µm	0,13 %	0,13 %	3000	500	0,29	2	2	1	6	580 °C
Cr _x C _y /Zr ; 5 µm	0,13 %	0,13 %	3200	2800	0,54*	2	2	1,6	11	
Cr _x C _y /Zr ; 9 µm	0,15 %	0,14 %	8200	5500	0,41	2	2	3	15	
Cr _x C _y rec/Zr ; 1 µm	0,52 %	0,52 %	0 (dès 800 °C)	0 (dès 800 °C)	-	-	-	-	-	-
Molybdène nu	Ne résiste pas à T > 750 °C (désintégration)				-	-	-	-	-	-
Cr _x C _y /Mo; 2 µm	Résiste jusqu'à 1000 °C	Résiste jusqu'à 1000 °C	Comportement complexe	Comportement complexe	-	-	-	-	-	-
Cr _x C _y /Mo; 5 µm	-	Résiste jusqu'à 1100 °C	Comportement complexe	Comportement complexe	-	-	-	-	-	-
Cr(S)/Zr ; 2 µm	0,85 %	0,62 %	0 (dès 600 °C)	0 (dès 600 °C)	2,06**	1,0	1,2	-	2	450 °C
Cr(S)/Zr ; 5 µm	0,71 %	0,78 %	0 (dès 600 °C)	0 (dès 600 °C)	2,28**	1,3	1,8	-	3	
Cr _x Si _z C _y /Zr; 4 µm	0,24 %	0,30 %	0 (dès 800 °C)	0 (dès 700 °C)	-	-	-	-	-	750 °C

*) Oxydation anormale car le revêtement présentait quelques fissures et décollements diagnostiqués a posteriori entraînant une oxydation locale du zircaloy et donc un excès de prise de masse.

**) Même gamme que Cr déposé par PVD.

***) Température à laquelle une cristallisation ou transformation structurale apparaît sous atmosphère inerte (formation de joints de grain et possible microfissuration).

Chapitre VI : Propriétés mécaniques

Sommaire

A. Dureté (nanoindentation).....	197
B. Dureté (microindentation, Vickers).....	203
C. Contraintes résiduelles (Stoney).....	205
1. Calcul de la contrainte thermique	206
2. Calcul de la contrainte résiduelle.....	207
D. Adhérence (scratch-test)	210
E. Adhérence (flexion trois points)	214
F. Usure (tribologie).....	217
1. Les essais de frottement.....	217
2. Analyses par DRX des échantillons testés.....	220
3. Observations MEB/EDS	221
4. Contraintes de Hertz	223
5. Remarques	225
G. Conclusions	226

A. Dureté (nanoindentation)

Les revêtements à base de chrome déposés dans notre réacteur CVD ont subi des mesures de dureté par nanoindentation. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau VI-1. Ils concernent des revêtements de carbures de chrome amorphes (Cr_xC_y), de carbures de chrome amorphes déposés à partir d'une solution de précurseur et de solvant recyclés (Cr_xC_y recyclé), des revêtements de chrome métallique cristallisé Cr(S), colonnaire ou dense (grâce à l'optimisation de la structure en multicouche, ici 9 couches) ainsi que des revêtements de carbures de chrome amorphes dopés au silicium $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$. Tous les revêtements ont été déposés à une pression de $6,7 \cdot 10^3$ Pa et une température de 450 °C, sauf les revêtements Cr(S) pour lesquels la température étaient de 400 °C.

Tableau VI-1 : Récapitulatif des résultats mesurés en nanoindentation

Revêtement	Epaisseur (μm)	Substrat	H (GPa)	E (GPa)	H/E (-)	H^3/E^2 (GPa)
Cr_xC_y	3,5	304L	$22,5 \pm 2,1$	$290,5 \pm 7,3$	$7,8 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-1}$
Cr_xC_y	3,5	Zircaloy-4	$22,7 \pm 2,3$	$266,5 \pm 25,2$	$8,5 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$
Cr_xC_y	35	Inconel A-286	$25,7 \pm 1,4$	$296,6 \pm 23,6$	$8,7 \cdot 10^{-2}$	$8,5 \cdot 10^{-2}$
Cr_xC_y recyclé	1,0	304L	$28,9 \pm 2,9$	$275,7 \pm 37,4$	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$4,2 \cdot 10^{-1}$
Cr_xC_y recyclé	1,0	Zircaloy-4	$28,9 \pm 6,4$	$315,0 \pm 41,2$	$9,2 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-1}$
Cr(S) colonnaire	3,5	304L	$9,7 \pm 0,8$	$344,8 \pm 32,0$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$7,7 \cdot 10^{-3}$
Cr(S) dense	5,5	304L	$16,9 \pm 0,6$	$280,1 \pm 72,7$	$6,0 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$
$\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$	5,5	Zircaloy-4	$19,9 \pm 2,8$	$180,8 \pm 17,6$	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$4,58 \cdot 10^{-1}$
Cr massif	-	-	$6,1 \pm 0,4$	$224,2 \pm 21,4$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$
304L massif	-	-	$7,4 \pm 0,3$	$204,9 \pm 7,9$	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$9,5 \cdot 10^{-3}$
Zircaloy-4 massif	-	-	$4,4 \pm 0,4$	$108,8 \pm 15,7$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$
Inconel A-286 massif	-	-	$6,8 \pm 0,6$	$192,2 \pm 19,6$	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$

Plusieurs observations peuvent être tirées de ces mesures. Premièrement, la nature du substrat n'est pas influente sur la mesure de dureté des dépôts. Entre les revêtements Cr_xC_y amorphes de 3,5 μm sur acier 304L et sur zircaloy-4, les valeurs sont similaires pour la dureté mais aussi pour le module d'Young. Ceci confirme bien que la règle du dixième fonctionne et a été respectée durant les essais, avec une

profondeur d'empreinte mesurée de 0,10 μm pour tous les revêtements. Bien que sensiblement supérieure, la dureté d'un revêtement Cr_xC_y très largement plus épais (35 μm) sur Inconel est dans le même ordre de grandeur. Plusieurs effets susceptibles d'expliquer cette différence peuvent entrer en jeu :

- La nature chimique du substrat est différente, la croissance pourrait l'être aussi ;
- Avec une telle épaisseur, l'état de contrainte est certainement différent, donc la dureté qui est intimement liée devrait l'être ;
- L'état de surface (brut d'usinage pour tous les échantillons) peut aussi jouer, la charge appliquée sur la pointe lors de l'essai de nanoindentation étant la même pour toutes les mesures. Celle-ci est assez faible afin de respecter la règle du dixième lors des essais sur les revêtements les plus fins.

Deuxièmement, tous les revêtements étudiés ont une dureté nettement plus importante que les substrats sur lesquels ils ont été déposés. L'application d'un revêtement a donc permis de fonctionnaliser le substrat, en venant renforcer sa dureté, et ceci de manière significative (accroissement d'un facteur 3 à 6 suivant le substrat pour les carbures).

Troisièmement, en comparant avec une technique de dépôt que le procédé DLI-MOCVD pourrait remplacer pour certaines applications, soit l'électrodéposition, les résultats sont satisfaisants. En effet, les duretés obtenues par les procédés de dépôt de Cr en bain se situent entre 8 et 12 GPa, contre presque 17 GPa pour notre chrome métallique densifié. Une étude plus récente [21] fait référence à des carbures de chrome déposés par bain électrolytique à base de Cr^{+3} qui ont pour dureté 8 GPa, qu'il est possible d'augmenter jusqu'à 14 GPa par des recuits alors que nous atteignons 22-25 GPa pour nos Cr_xC_y amorphes sans post-traitement. Par ailleurs, la dureté trouvée pour l'échantillon massif de chrome (ancienne cible pour la PVD) est bien moindre que pour les revêtements de chrome métallique Cr(S) déposés par DLI-MOCVD. Enfin, la flexibilité du procédé DLICVD a permis d'augmenter la dureté d'environ 10 à 17 GPa en optimisant l'architecture du revêtement Cr(S) (passage d'une monocouche de croissance colonnaire à un multicouche de croissance équiaxe), ce qui est largement mieux que les 6 GPa de la cible PVD en chrome massif que nous avons récupérée, confirmant à nouveau le rôle important de la microstructure et des conditions de fabrication du matériau. Cette évolution est présentée dans le graphique suivant, en Figure VI-1.

Le module d'Young de ces revêtements est aussi impacté par la structure, avec 340 GPa pour Cr(S) colonnaire, 280 GPa pour Cr(S) dense en multicouche et 220 GPa pour le Cr massif. Il est très probable que les revêtements aient des contraintes internes plus élevées que le massif, ce qui rend le matériau moins facile à déformer élastiquement, une partie de la déformation élastique étant déjà assurée par les contraintes internes. Le module d'Young est donc finalement plus élevé. Enfin, l'architecture multicouche du revêtement conduit vraisemblablement à une diminution des contraintes résiduelles par rapport à ce qui est mesuré sur les monocouches constitutives de l'empilement, ce qui justifie le module d'Young plus faible de Cr(S) dense en multicouche comparé au Cr(S) colonnaire. En effet, il existe de nombreux mécanismes de relaxation des contraintes emmagasinées lors de la croissance du film, servant à minimiser l'énergie élastique au sein du revêtement. Ceux-ci peuvent agir soit au sein d'une couche, soit au niveau des interfaces. En multipliant les interfaces, l'action des mécanismes de relaxation des contraintes aux interfaces se trouve accrue et le module d'Young est plus bas.

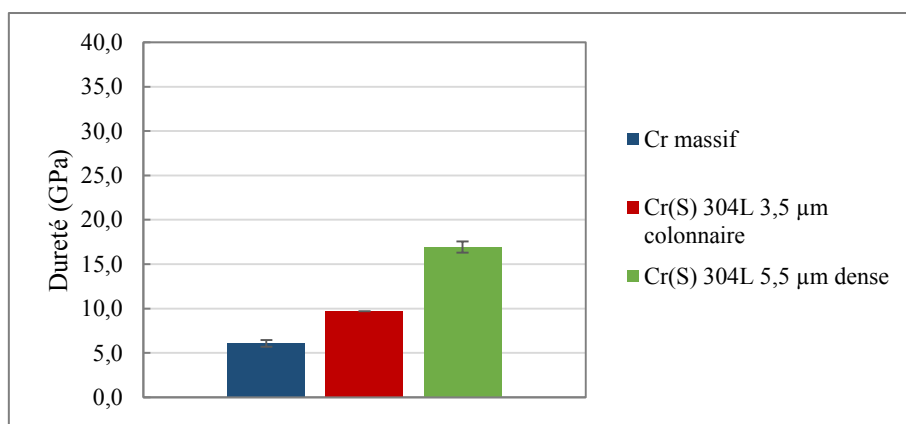


Figure VI-1 : Evolution de la dureté mesurée par nanoindentation pour le chrome métallique

Quatrièmement, les revêtements en carbures de chrome amorphes élaboré avec une solution de précurseur recyclé présentent une dureté très nettement supérieure par rapport aux revêtements déposés à partir d'une solution neuve. Elle passe de 23 à 29 GPa sur substrats zircaloy-4 et acier inoxydable 304L, soit une augmentation de près de 30 %. Cette augmentation est présentée en Figure VI-2, sur laquelle sont aussi reportés les résultats du revêtement $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$. Il semble que le dopage avec du silicium rende un peu moins dur le revêtement en carbures de chrome amorphes. Il convient toutefois de noter que la dureté du revêtement $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$ est quand même d'environ 20 GPa. Son module d'Young est bien plus bas que les autres revêtements, avec 180 GPa. Avec une telle ductilité, $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$ constituerait une bonne interphase entre un revêtement céramique type Cr_xC_y et un acier (module d'Young de l'interphase dans la même gamme qu'un acier et nature chimique de l'interphase proche de celle du revêtement de protection). $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$ tombe dans le domaine des amorphes inorganiques de type SiCNO souvent utilisés effectivement comme interphase ductile. Nous verrons par la suite qu'il a des critères de durabilité similaires avec un exemple de couche SiCNO.

Des revêtements en $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$ préparés par PVD (pulvérisation magnétron d'une cible en chrome et d'une cible en carbone sous un balayage de triméthylsilane $\text{SiH}(\text{CH}_3)_3$ et d'argon) présentent des duretés un peu plus faibles, autour de 14 GPa [187]. Les compositions de ces couches sont très proches des nôtres : $\text{Cr}_{0,66-0,73}\text{C}_{0,25-0,28}\text{Si}_{0,02-0,07}$ contre $\text{Cr}_{0,66}\text{C}_{0,29}\text{O}_{0,03}\text{Si}_{0,02}$ avec la DLI-MOCVD.

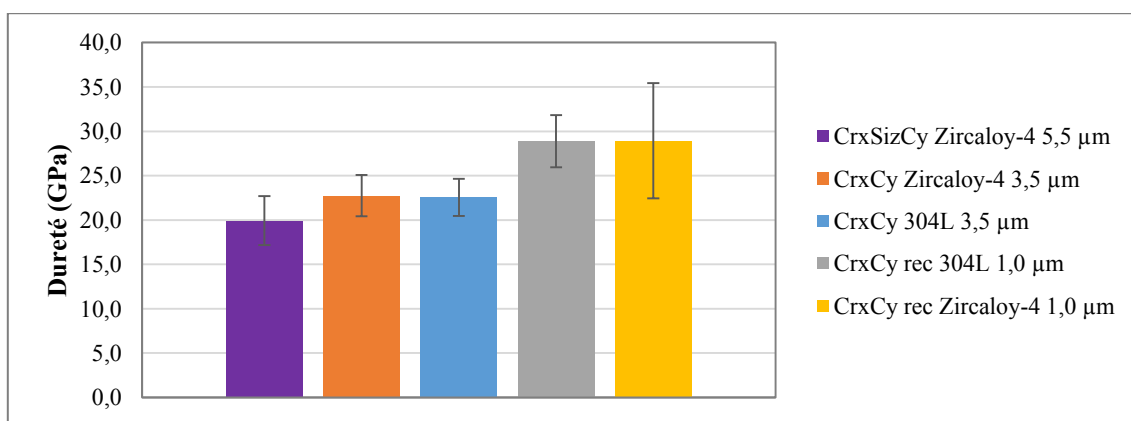


Figure VI-2 : Evolution de la dureté mesurée par nanoindentation pour les revêtements en Cr_xC_y non recyclés, Cr_xC_y recyclés (identifiés par « rec » dans la légende) et $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$

Enfin, un inventaire des revêtements durs à base de chrome permet de placer nos revêtements comme des concurrents plus que sérieux pour certaines applications du Cr dur électrolytique et même face à d'autres carbures ou nitrures, avec des duretés jusqu'à 23 GPa pour nos carbures de chrome amorphes et même 29 GPa pour les carbures de chrome amorphes déposés avec une solution de précurseur recyclé. Dans la famille des nitrures de chrome, des duretés de 18 à 35 GPa [29, 33] sont atteignables, majoritairement par PVD. On trouve aussi des carbures de chrome qui montent jusqu'à 25 GPa [28]. Des structururations en multicouches, de CrC et CrN permettent d'atteindre entre 18 et 25 GPa [29, 83]. Il faut aussi remarquer que les valeurs trouvées dépassent celles de Douard [47, 83] (en DLI-MOCVD à pression atmosphérique dans un réacteur à paroi froide) pour les carbures de chrome amorphes, mais sont similaires pour le chrome métallique dense. Enfin, des carbures de chrome obtenus par MOCVD sans solvant à partir de « Barkhos » présentent des duretés allant de 14 à 25 GPa [71, 72].

La dureté et le module d'Young ne sont pas les seules valeurs qu'il est possible de comparer à la suite d'essais de nanoindentation. Deux critères peuvent être définis : H/E et H^3/E^2 . Ils permettent tous les deux d'évaluer la durabilité du revêtement. Pour certains auteurs [188-190], le rapport de la dureté H (GPa) sur le module d'Young E (GPa) constituerait un indicateur entre différents revêtements pour jauger de leur résistance élastique à la rupture ou résistance à l'usure abrasive. Cette interprétation vient de l'intensité de contrainte critique K_c menant à la propagation d'une fissure décrite par la ténacité, qui est inversement proportionnelle au rapport H/E comme l'avait montré [189] :

$$K_c = \alpha \left(\frac{E}{H} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{P}{c^{3/2}} \right)$$

Où α est une constante empirique dépendante de la géométrie, P est la charge maximale d'indentation et c est la dimension radiale de la fissure.

Il a déjà été montré que dans le cas des matériaux fragiles comme les céramiques, le taux d'usure est proportionnel à la ténacité du matériau [191]. Un rapport H/E élevé est donc requis pour avoir une faible ténacité.

Il existe bien entendu plusieurs types d'usure susceptibles d'intervenir en tribologie, comme l'usure chimique par exemple qui est tout aussi importante. Dans tout ce chapitre relatif aux propriétés mécaniques des revêtements, ce sera uniquement l'usure abrasive qui sera prise en compte. La dureté qui est toujours considérée par certains comme le critère roi ne suffit pas dans certains cas, par exemple celui de revêtements en polymère montrant une très bonne résistance à l'usure et ayant une faible dureté. Il se trouve qu'ils ont aussi un faible module d'Young. Enfin, pour qu'un revêtement ait une bonne résistance à l'usure, il faut non seulement que le rapport H/E soit le plus grand possible mais aussi qu'il n'y ait pas de trop grande incohérence entre les modules d'Young du revêtement et du substrat choisi.

Le deuxième critère est H^3/E^2 en GPa. Il provient en fait de l'expression de la charge requise P_Y pour initier une déformation plastique quand une sphère dure de rayon r est mise en contact avec un solide de surface plane [192], calculée à partir des travaux de Johnson [193] et des observations de Tabor [194] :

$$P_Y = 0,78 r^2 \frac{H^3}{E^2}$$

Avec bien sûr H et E la dureté et le module d'Young du solide plan. Ce critère caractérise le comportement élastique d'un matériau et est proportionnel à la résistance à la pénétration sous charge et à la déformation plastique [192, 195]. Plus H^3/E^2 est élevé pour un revêtement, plus cette résistance est élevée. Des applications sous fortes charges peuvent donc être envisagées.

La Figure VI-3 et le Tableau VI-2 regroupent les valeurs moyennes calculées à partir des mesures faites en nanoindentation pour nos revêtements déposés par DLI-MOCVD. Un rapprochement est fait avec des revêtements durs élaborés par diverses techniques de PVD (dépôt par arc cathodique [196-198] et différentes variantes de pulvérisations cathodique magnétron [199-201]) et une de CVD [202], en majorité des nitrures et avec les résultats de Douard. Les revêtements Cr_xC_y recyclé et $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$ tiennent parfaitement la comparaison avec des valeurs de H/E d'environ $10 \cdot 10^{-2}$ et de H^3/E^2 de $4 \cdot 10^{-1}$, par rapport à des revêtements qui ont été optimisés pour des applications de résistance à l'usure abrasive, parfois avec des valeurs exceptionnellement élevées de dureté et de module d'Young. Citons notamment le cas d'un revêtement de $3 \mu\text{m}$ d'épaisseur totale nanostructuré en multicouche TiN/AlTiN de chacune $7,5 \text{ nm}$ d'épaisseur, dont la dureté monte à 55 GPa et le module d'Young à 620 GPa [197, 203].

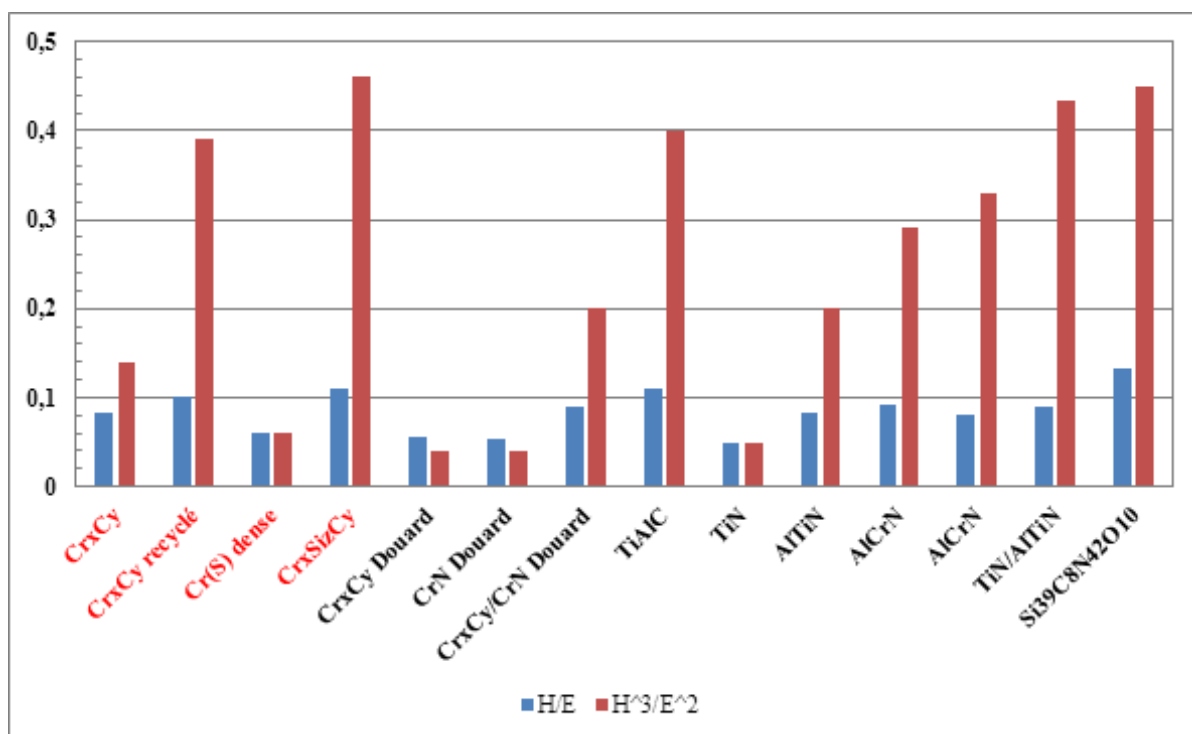


Figure VI-3 : Représentation des valeurs moyennes des deux critères de durabilité, H/E et H^3/E^2 pour nos revêtements (légende en rouge) mesurés en nanoindentation avec quelques revêtements durs de la littérature (Douard [83] par DLI-MOCVD et d'autres par PVD et CVD dont les références sont données dans le Tableau VI-2)

Tableau VI-2 : Comparaison des valeurs moyennes des critères H/E et H^3/E^2 pour nos revêtements mesurés en nanoindentation avec quelques revêtements durs de la littérature (Douard [83] par DLI-MOCVD et d'autres par PVD et CVD)

Revêtement	H (GPa)	E (GPa)	H/E (-)	H^3/E^2 (GPa)	Référence
Cr_xC_y	23 ± 2	285 ± 20	$8,3*10^{-2}$	$1,4*10^{-1}$	Ce travail
Cr_xC_y recyclé	$29 \pm 2,4$	295 ± 40	$10,1*10^{-2}$	$3,9*10^{-1}$	Ce travail
Cr(S) dense	17 ± 1	280 ± 73	$6,0*10^{-2}$	$0,6*10^{-1}$	Ce travail
$Cr_xSi_zC_y$	20 ± 3	180 ± 18	$11,1*10^{-2}$	$4,6*10^{-1}$	Ce travail
Cr_xC_y	14	250	$5,5*10^{-2}$	$0,4*10^{-1}$	[83]
CrN	15	280	$5,3*10^{-2}$	$0,4*10^{-1}$	[83]
Cr_xC_y/CrN	25	280	$8,9*10^{-2}$	$2,0*10^{-1}$	[83]
TiAlC <i>PVD</i>	30	260	$11,1*10^{-2}$	$4,0*10^{-1}$	[199]
TiN <i>PVD</i>	22	450	$4,9*10^{-2}$	$0,5*10^{-1}$	[201]
TiSiN/TiN <i>PVD</i>	34	-	-	-	[201]
CrAlYN <i>PVD</i>	24	-	-	-	[200]
AlTiN <i>PVD</i>	29	345	$8,4*10^{-2}$	$2,0*10^{-1}$	[196]
AlCrN <i>PVD</i>	33	355	$9,3*10^{-2}$	$2,9*10^{-1}$	[196]
AlCrN <i>PVD</i>	50	620	$8,1*10^{-2}$	$3,3*10^{-1}$	[198]
TiN/AlTiN <i>PVD</i>	55	620	$8,9*10^{-2}$	$4,3*10^{-1}$	[197]
$Si_{39}C_8N_{42}O_{10}$ <i>CVD</i>	25	190	$13,3*10^{-2}$	$4,5*10^{-1}$	[202]

B. Dureté (microindentation, Vickers)

La dureté mesurée par microindentation est aussi intrinsèque au revêtement du moment que la règle du dixième est respectée, c'est-à-dire que la pénétration de l'indenteur ne doit pas dépasser un dixième de l'épaisseur du revêtement. Cette règle n'a pas pu être respectée, à cause des épaisseurs de revêtement qui étaient trop faibles par rapport aux charges accessibles sur le microduromètre donnant une empreinte suffisamment grande pour être mesurée. Comme détaillé dans la partie sur les techniques expérimentales (voir le chapitre II au paragraphe B.2.2.), un modèle dit de Buckle a été utilisé pour estimer les duretés intrinsèques des revêtements à partir de mesures de dureté « composites ». Une estimation des résultats est présentée dans le Tableau VI-3. La dureté ainsi mesurée est notée H_{VB} , résultant du modèle de Buckle (sauf pour les substrats nus).

Tableau VI-3 : Récapitulatif des résultats mesurés en microindentation

Revêtement	Epaisseur (μm)	Substrat	H_{VB} (-)	Conversion ^a (GPa)
Cr_xC_y	4,8	304L	2300	22,6
Cr_xC_y	4,8	Zircaloy-4	2300	22,6
Cr(S) dense	5,5	304L	1700	16,7
Cr(S) dense	5,5	Zircaloy-4	1700	16,7
$\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$	5,0	304L	1900	18,6
Cr massif ^b	-	-	140 ± 2	-
304L massif ^b	-	-	210 ± 3	-
Zircaloy-4 massif ^b	-	-	260 ± 6	-

a) Relation de conversion utilisée $H(\text{GPa}) = HV \cdot 0,009807$

b) Dans le cas des massifs, moyenne des duretés mesurées à 200, 300 et 500 g

Malgré le modèle très réducteur du bicouche (dépôt/substrat), les effets précédemment observés en nanoindentation se retrouvent. Les revêtements déposés ont une dureté bien plus grande que celle des substrats. De plus les carbures de chrome amorphes sont plus performants, par rapport au chrome métallique et au carbures de chrome amorphes dopés au silicium $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$. Enfin, en faisant une simple conversion (dénuée de sens physique réel) pour se ramener à une dureté en GPa, il apparaît des valeurs en accord avec la nanoindentation concernant les revêtements (aux incertitudes près). Le modèle de Buckle appliqué à un bicouche permet donc de donner un ordre de grandeur correct de la dureté, en passant outre la règle du dixième. Il a cependant quelques limites, notamment le fait qu'il fournisse une valeur de dureté indépendante de la charge appliquée (comme la nanodureté, au contraire de la dureté Vickers classique).

Il semble aussi que la conversion utilisée ne soit pas valable pour de faibles duretés, en témoignent les résultats sur les substrats qui donneraient des valeurs trop petites entre 1 et 3 GPa au lieu de 4 à 7 GPa en nanoindentation. Plusieurs autres auteurs mentionnent ce type de problème sans vraiment trouver de justification [93, 204]. La conversion provient simplement du passage des unités de dureté Vickers (kgf.mm^{-2}) en unités du système international (Pa). Le passage des kilogramme-force en N se fait en multipliant la valeur considérée par l'accélération de la pesanteur qui vaut environ $9,807 \text{ m.s}^{-2}$. Pour arriver finalement en GPa, un facteur 10^{-3} est nécessaire (10^6 pour passer de mm^{-2} à m^{-2} puis 10^{-9} pour passer de Pa à GPa).

La littérature dédiée fournit des valeurs de dureté Vickers respectant cette règle du dixième. En général, les dépôts en bains électrolytiques permettent d'obtenir du chrome métallique avec des duretés entre 200 et 1200 HV après recuit [16-20, 24, 205], comme en PVD [30, 35, 206, 207], pour des charges allant de 10 à 100 g. A noter que du chrome métallique revêtu par électrodéposition (avec du Cr hexavalent) a déjà atteint 1700 HV₁₀₀ [15].

Pour faire croître des revêtements beaucoup plus durs, il faut utiliser des carbures ou des nitrures de chrome. Parmi les carbures de chrome, la PVD permet de dépasser les 2000 HV (avec des charges de 10 à 50 g) [31, 206] et même de s'approcher de 3000 HV₁₀ [30]. Des carbures de chrome peuvent aussi être obtenus par électrodéposition en bain [20, 21], par projection thermique (HVOF pour High-OxyFuel Velocity) [37], ou par fusion laser en surface sur un alliage [207], mais ceux-ci sont bien moins durs. Les nitrures de chrome se placent de la même manière que les carbures de chrome [30, 34], avec des duretés jusqu'à 3000 HV₅₀ [206].

Enfin, des revêtements à base de chrome, déposé par MOCVD à partir de « Barkhos » présentent des duretés allant de 700 à 1600 HV [52, 53]. Nos revêtements Cr_xC_y obtenus par DLI-MOCVD restent toujours très compétitifs face aux autres procédés permettant de déposer des films similaires.

C. Contraintes résiduelles (Stoney)

Parfois, le revêtement est assez épais pour s'écailler lors du refroidissement en fin de dépôt. Ce phénomène est tellement prononcé qu'il fait casser le substrat silicium sur lequel le revêtement est déposé. La même chose est observée sur le revêtement au niveau du tube réacteur en pyrex où des écailles de tube sont arrachées. Ce comportement est caractéristique d'un film contraint. On parle de contrainte résiduelle (ou interne) car elle subsiste dans le revêtement après l'expérience de dépôt, une fois l'échantillon au repos.

La contrainte résiduelle $\sigma_{rés}$ a trois sources principales :

- Contrainte thermique σ_{th} , due aux différences de coefficients de dilatation thermique et à la température de dépôt assez éloignée de la température ambiante ;
- Contrainte intrinsèque σ_{int} , induite par le mode de croissance du revêtement sur le substrat ;
- Contrainte extérieure σ_{ext} , due à des charges appliquées pendant le procédé.

Dans notre cas, σ_{ext} est nulle car aucune contrainte extérieure n'est appliquée au revêtement pendant le procédé, par contre les deux autres participations ne sont pas négligeables. La contrainte résiduelle s'écrit donc :

$$\sigma_{rés} = \sigma_{th} + \sigma_{int}$$

La contrainte thermique σ_{th} est calculable avec la formule suivante :

$$\sigma_{th} = (\alpha_f - \alpha_s) * \Delta T * \frac{E_f}{1 - \nu_f}$$

Avec :

- α_f : Coefficient de dilatation thermique du film ;
- α_s : Coefficient de dilatation thermique du substrat ;
- ΔT : Différence de température au moment de la mesure et du dépôt ;
- E_f : Module d'Young du film ;
- ν_f : Coefficient de Poisson du film.

La contrainte résiduelle $\sigma_{rés}$ est accessible grâce à la formule de Stoney, déduite de la courbure d'une éprouvette recouverte sur une face :

$$\sigma_{rés} = \frac{t_s^2}{6 * t_f} * \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) * \frac{E_s}{1 - \nu_s}$$

Avec :

- t_s : Epaisseur du substrat ;
- t_f : Epaisseur du film ;
- R : Rayon de courbure de l'éprouvette après dépôt ;
- R_0 : Rayon de courbure de l'éprouvette avant dépôt ;
- E_s : Module d'Young du substrat ;
- ν_s : Coefficient de Poisson du substrat.

Cette équation n'est toutefois applicable que sous réserve de valider certaines hypothèses :

- Les épaisseurs du substrat et du film doivent être plus petites que les dimensions latérales de l'éprouvette sur laquelle se fait la mesure (dimensions des éprouvettes : 30*5*0,3 mm) ;
- L'épaisseur du film doit être plus petite que l'épaisseur du substrat ($300\text{ }\mu\text{m} \gg 8\text{ }\mu\text{m}$ pour le revêtement le plus épais) ;
- Le substrat et le film doivent être homogènes, isotropiques et se déformer élastiquement ;
- Le rayon de courbure doit être le même suivant toutes les directions ;
- Le rayon de courbure doit être constant sur toute l'éprouvette ;
- S'agissant d'un modèle bilame, la face arrière du substrat ne doit pas être recouverte.

Ces hypothèses s'avèrent être respectées dans notre cas pour la suite des calculs.

Seule la contrainte intrinsèque du revêtement n'est pas mesurable ou calculable directement, il faut passer par le calcul des deux autres contraintes :

$$\sigma_{int} = \sigma_{rés} - \sigma_{th}$$

1. Calcul de la contrainte thermique

Les paramètres concernés prennent les valeurs proposées en Tableau VI-4. Les modules d'Young des revêtements à base de chrome proviennent de valeurs moyennes des résultats de nanoindentation (voir Tableau VI-1). Les coefficients de dilatation thermique sont calculés à partir de plusieurs références (pour Cr_xC_y en faisant la moyenne des valeurs pour Cr_3C_2 et Cr_7C_3). Les coefficients de Poisson des revêtements à base de chrome sont pris égaux à 0,2 qui est une valeur courante pour des carbures du groupe VI [208] et qui se rapproche aussi des 0,21 souvent fournis par des bases de données pour le chrome métallique (goodfellow.com par exemple). Enfin, les paramètres concernant l'acier inoxydable 304L sont pris d'après les fiches techniques de plusieurs fournisseurs (AK Steel, Aperam, Goodfellow). Les valeurs choisies sont très proches de celles données par Douard [47].

Tableau VI-4 : Propriétés des matériaux utilisées dans les calculs de la contrainte thermique et de la contrainte résiduelle

Matériau	Module d'Young (GPa)	Coefficient De Poisson	Coefficient de dilatation thermique (K^{-1})
304L	200	0,3	$18,7 \cdot 10^{-6}$
Cr_xC_y	290	0,2	$10,1 \cdot 10^{-6}$ [139-142]
Cr(S) dense	340	0,2	$6,1 \cdot 10^{-6}$ [141, 142]

Ces paramètres donnent $\sigma_{th} = -1,32\text{ GPa}$ pour les revêtements en carbures de chrome et $-2,01\text{ GPa}$ pour ceux en chrome métallique. Les contraintes thermiques sont en compression, ce qui est normal puisque $\alpha_s > \alpha_f$. Le substrat se « rétracte » plus que le film au refroidissement après la croissance, d'où la forme

bombée, comme sur la Figure VI-4, qui présente les deux cas possibles (un troisième est bien évidemment possible avec l'égalité des coefficients de dilatation thermique mais le substrat et le revêtement se rétractant de la même manière, il n'y a pas de changement de géométrie).

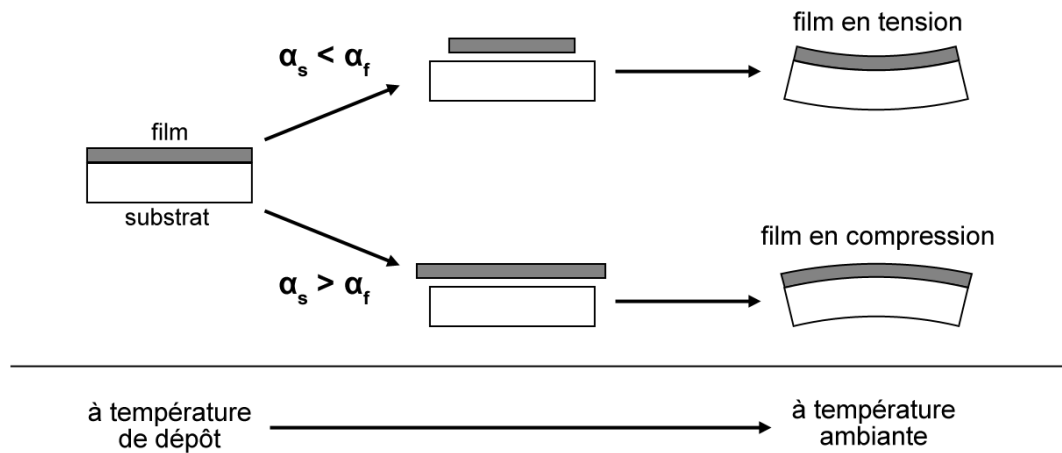


Figure VI-4 : Visualisation des contraintes thermiques lors de la croissance d'un revêtement

2. Calcul de la contrainte résiduelle

La contrainte résiduelle se calcule grâce à la mesure expérimentale de la différence du rayon de courbure d'une éprouvette avant et après la croissance d'un revêtement ainsi qu'avec les mesures des épaisseurs de substrat et de revêtement. D'autres paramètres, comme le module d'Young et le coefficient de Poisson du substrat sont requis. Leurs valeurs seront prises comme égales à celles présentées dans le Tableau VI-4.

L'évaluation du rayon de courbure est faite par deux techniques. La première est un interféromètre optique qui nous donne directement la valeur du rayon de courbure, où que l'on soit sur l'éprouvette. La deuxième est une mesure de la courbure de l'éprouvette en la mettant sur la tranche et en faisant des observations au microscope optique. Les deux mesures donnent des résultats comparables. De par la plus grande facilité de travailler au microscope optique, la méthode par interférométrie sera abandonnée dans la suite.

Les mesures de rayons de courbure ont été faites sur quatre éprouvettes en acier inoxydable, deux revêtues de Cr_xC_y amorphe (450 °C et $6,7 \cdot 10^3$ Pa) et deux avec du chrome métallique dense (multicouche avec 9 couches élaboré à 400 °C et $6,7 \cdot 10^3$ Pa). Aucun traitement n'a été effectué après la découpe des éprouvettes aux dimensions. Après le dépôt du revêtement, les contraintes résiduelles sont en compression pour toutes les éprouvettes. La courbure apparaît très clairement après le dépôt, comme en témoigne la Figure VI-5.



Figure VI-5 : Vue en tranche d'une éprouvette avant (en haut) et après (en bas) dépôt du revêtement sur la face supérieure, ici des carbures de chrome amorphes. L'éprouvette est maintenue à gauche par un clip métallique.

En fait, la mesure du rayon de courbure n'est pas directe. Premièrement, il s'agit d'une différence entre les rayons de courbure avant et après la croissance du revêtement. Ensuite, c'est un rayon de courbure moyen qui est estimé. Pour ce faire, un cliché panoramique de la tranche de l'éprouvette est pris. Les coordonnées des courbes correspondant aux faces supérieure et inférieure de l'éprouvette sont enregistrées (avant et après dépôt). Elles sont ensuite tracées et approximées par un polynôme de degré 6, puis la différence après-avant dépôt est calculée pour chaque face. Le résultat peut se mettre sous la forme d'un polynôme de degré 2. Le rayon de courbure de chaque face peut finalement être calculé avec la formule générale suivante :

$$R(x) = \frac{1}{\gamma(x)} = \frac{(1 + f'^2(x))^{\frac{3}{2}}}{f''(x)}$$

Avec :

- x : Abscisse à laquelle on veut déterminer la courbure ;
- $R(x)$: Rayon de courbure ;
- $\gamma(x)$: Courbure ;
- $f(x)$: Fonction décrivant la courbe dont on veut déterminer la courbure.

Les résultats des calculs sont présentés dans le tableau suivant (Tableau VI-5). Un unique rayon de courbure est obtenu sur toute la longueur de l'éprouvette.

Tableau VI-5 : Récapitulatif des résultats mesurés et calculés concernant les contraintes de croissance

Revêtement	Epaisseur (μm)	Rayon de courbure (m)	Flèche (mm)	$\sigma_{\text{rés}}$ (GPa)	σ_{th} (GPa)	σ_{int} (GPa)
Cr _x C _y	6,0	0,57	1,9	-1,25	-1,32	0,08
Cr _x C _y	4,0	0,75	1,5	-1,20	-1,32	0,12
Cr(S) dense	8,0	1,04	1,4	-0,41	-2,01	1,60
Cr(S) dense	6,2	1,57	0,8	-0,57	-2,01	1,44

Les contraintes résiduelles font courber les éprouvettes dans le sens correspondant à des contraintes de compression pour les deux types de matériaux, Cr_xC_y et Cr(S). Elles sont globalement dominées par les contraintes thermiques. Deux tendances peuvent être extraites de ces résultats.

Premièrement, plus l'épaisseur du revêtement déposé est importante, plus le rayon de courbure est faible et donc la courbure de l'éprouvette est grande (à des épaisseurs de substrat équivalentes). Cette observation vient d'un effet bien connu, qui est que les contraintes résiduelles varient avec l'épaisseur des revêtements. Généralement elles augmentent avec l'épaisseur, ce qui explique qu'une décohésion du dépôt à l'interface est souvent observée pour les fortes épaisseurs : l'interface relâche alors car elle ne supporte plus la contrainte imposée par le revêtement. Ceci est valable pour les revêtements Cr(S)

dense et Cr_xC_y amorphes. Notons qu'un relâchement des contraintes à l'interface, avec décollement du dépôt, n'a pas été observé pour les épaisseurs mentionnées au Tableau VI-5.

Le deuxième effet notable est à chercher du côté des contraintes intrinsèques. Pour les revêtements en carbures de chrome amorphe, celles-ci sont très faibles en regard des contraintes thermiques, tandis qu'elles sont non négligeables pour le chrome métallique cristallisé dense et sont du même ordre de grandeur que les contraintes thermiques, mais en tension. Ceci donne au final des contraintes résiduelles en compression faibles pour le chrome métallique (-0,4 à -0,6 GPa) et plus fortes pour les carbures de chrome amorphes (-1,2 à -1,3 GPa). En effet, le revêtement en chrome métallique arrive mieux à accommoder les contraintes thermiques. Il peut relâcher les contraintes grâce à son caractère cristallin et à la multitude d'interfaces qu'il possède que sont les joints de grains ou les interfaces entre chaque couche du revêtement architecturé. A l'inverse, le revêtement en carbures de chrome amorphes très dense et exempt de joints de grains ne voit qu'une seule interface, celle avec le substrat, tant que le revêtement est adhérent. Celui-ci n'arrive pas à relâcher les contraintes ce qui engendre des contraintes résiduelles plus importantes.

Ce deuxième effet avait déjà été remarqué par Douard [83]. Les contraintes résiduelles étaient de -1,3 GPa pour Cr_xC_y contre -0,6 GPa pour du chrome métallique, ce qui correspond tout à fait aux valeurs trouvées ici alors qu'elle utilisait une configuration de réacteur DLICVD différente (vertical et paroi froide). L'utilisation de « Barkhos » par MOCVD conduit aussi à l'obtention de films contraints, induisant une fissuration des films (aucune valeur communiquée) [53].

Des contraintes résiduelles en compression ont été mesurées dans des revêtements $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$. Elles prennent des valeurs de -1,2 à -1,7 GPa [187]. Cette estimation est la seule parmi les références présentées qui utilise la nanoindentation et non la méthode de Stoney (courbure d'un échantillon).

Que ce soit pour nos revêtements Cr_xC_y ou $\text{Cr}(\text{S})$, les contraintes intrinsèques – dites de croissance – sont toutes en tension et elles viennent donc compenser les contraintes thermiques de compression. Pour des revêtements de protection il est préférable d'avoir des contraintes résiduelles en compression (ce qui est notre cas) car cela est moins favorable à l'ouverture et la propagation de fissures traversantes jusqu'au substrat. Ainsi, des revêtements en chrome métallique préparés par pulvérisation cathodique magnétron (méthode PVD) montrent des contraintes résiduelles en compression allant de -0,5 à -1,5 GPa, pour une température de substrat respectivement de 200 à 500 °C [33]. Des valeurs de 0,1 à 3,8 GPa sont mesurées pour les contraintes intrinsèques [29, 33] dans ces revêtements déposés par PVD. Ces revêtements Cr PVD sont en compression, de même que nos dépôts $\text{Cr}(\text{S})$ DLICVD sont en compression.

Les procédés en bain électrolytiques entraînent l'apparition de contraintes intrinsèques dans des revêtements en chrome métallique, allant de -0,1 à 0,55 GPa pour des dépôts très épais, allant jusqu'à 100 μm [14]. C'est donc bien le procédé et les conditions de dépôt qui agissent sur les contraintes intrinsèques et donc au final sur les contraintes résiduelles. Fondamentalement, c'est le mécanisme de croissance du revêtement qui contrôle σ_{int} .

On peut aussi faire un rapprochement entre l'état de contraintes et la dureté. Les résultats trouvés dans les deux paragraphes à ce sujet (A et B de ce chapitre) vont dans le bon sens, car une couche qui a du mal à dissiper les contraintes aura un meilleur comportement en dureté. Les mesures faites en microindentation et en nanoindentation l'ont déjà confirmé : les carbures de chrome amorphes sont plus durs que le chrome métallique dense (ou colonnaire).

D. Adhérence (scratch-test)

L'adhérence des revêtements Cr_xC_y , Cr_xC_y recyclé et $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$ sur deux types de substrat, zircaloy-4 et acier inoxydable 304L a été caractérisée par des tests de rayure. Tous les échantillons ont été préparés suivant des conditions expérimentales de dépôts identiques (avec une pression de $6,7 \cdot 10^3$ Pa et une température de 450 °C) excepté pour la composition des solutions injectées, qui doivent bien entendu être différentes suivant la nature du revêtement désiré. L'exploitation des données enregistrées par la machine de scratch-test couplée à des observations au microscope optique ont permis de déterminer les charges critiques et le mode de rupture de chaque revêtement. Les paramètres des essais sont détaillés au paragraphe B.2.3. du chapitre II. Pour rappel, trois charges critiques sont mesurées :

- Lc_1 : première fissure (en bord ou en milieu de rayure) ;
- Lc_2 : première écaille (quelle que soit son origine) ;
- Lc_3 : délamination totale (ou début de délamination sévère) du revêtement.

Les résultats des essais concernant les charges critiques sont présentés dans le Tableau VI-6. Bien que cohérents entre eux, ils font part souvent d'une difficulté dans la reproductibilité et d'une certaine dispersion³.

Les valeurs des charges critiques mesurées sur les essais exploitables sont cependant cohérentes entre elles et avec celles de Douard [47, 83]. Pour Cr_xC_y et $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$, les premières fissures font leur apparition assez tôt, aux alentours de 3 N. L'écaillage a lieu entre 8 et 15 N et le délaminage complet des revêtements entre 30 et 40 N (8 N pour le revêtement recyclé).

Le revêtement en Cr_xC_y recyclé montre des valeurs de charges critiques Lc_1 , Lc_2 et Lc_3 plus faibles, ce qui est normal puisque l'épaisseur du revêtement est plus fine. L'échantillon revêtu de $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$ a un comportement similaire à Cr_xC_y mais avec un écaillage qui se passe à de plus faibles charges.

³ L'équipement utilisé de chez CSM Instruments a montré des dysfonctionnements avec nos échantillons, malgré des réparations effectuées chez le fabricant juste avant de commencer les essais. Pour une raison inconnue, sur environ trois quarts des essais, la charge imposée n'est pas appliquée correctement et l'altitude de la colonne (sur laquelle est montée l'indenteur) subit des variations bien trop grandes, ce qui fait que ces essais sont inexploitable.

Chapitre VI : Propriétés mécaniques

Tableau VI-6 : Récapitulatif des résultats mesurés en scratch-test

Revêtement	Épaisseur (μm)	Substrat	Lc ₁ (N)	Lc ₂ (N)	Lc ₃ (N)
Cr _x C _y	3,5	Zircaloy-4	2,1 ± 1,0	15,5 ± 5,1	29,4 ± 4,7
Cr _x C _y	3,5	304L	3,6 ± 0,3	11,4 ± 0,2	40,9 ± 1,1
Cr _x C _y	5,0	Zircaloy-4	3,0 ± 0,9	14,2 ± 1,6	40,0 ± 0,5
Cr _x C _y	5,0	304L	4,6 ± 1,2	10,0 ± 2,4	38,8 ± 6,0
Cr _x C _y recyclé	1,0	304L	1,3 ± 0,4	4,6 ± 1,3	7,9 ± 3,7
Cr _x Si _z C _y	4,0	304L	3,5 ± 0,3	7,7 ± 0,1	41,9 ± 3,0

La comparaison avec résultats mesurés par Douard est donnée dans le Tableau VI-7. Comme on peut le voir, ses résultats sont autant dispersés que les nôtres. Malgré la différence en épaisseur avec ces échantillons (épaisseur ≤ à 1 μm), les valeurs sont à peu près similaires aux nôtres : autour de 2 N pour Lc₁, 10 N pour Lc₂ et entre 15 et 35 N pour Lc₃.

Tableau VI-7 : Résultats mesurés par Douard [47]

Revêtement	Épaisseur (μm)	Substrat	Lc ₁ (N)	Lc ₂ (N)	Lc ₃ (N)
Cr _x C _y	1,0	304L	3,1	10,4	31,2
Cr _x C _y	0,45	304L	1,7	-	36,0
Cr _x C _y	0,95	304L	1,0	10,2	16,1
Cr _x C _y	0,8	304L	1,4	7,1	15,5

Des auteurs [33] mentionnent du chrome métallique déposé sur 3,5 μm par pulvérisation cathodique magnétron (méthode PVD), sur substrat en acier inoxydable, qui n'est pas très adhérent. Plusieurs améliorations sont explorées comme une température du substrat plus élevée, à 200 °C, et le dopage du revêtement en chrome avec N, qui augmenteraient alors la valeur de la charge Lc₃ entre 7 et 8 N. Une technique dérivée de la pulvérisation cathodique magnétron permet de faire croître des revêtements de carbures de chrome sur des substrats en WC atteignant 32 N (Cr_{0,79}C) et 38 N (Cr_{0,85}C) [28]. Il est plus compliqué de faire une comparaison avec ces dernières valeurs, la nature du substrat, le mode de préparation et de conditionnement des surfaces à revêtir étant totalement différents.

Des revêtements de Cr_7C_3 , de Cr_3C_2 ou d'un mélange des deux carbures, déposés sur acier par dépôt par évaporation par arc cathodique (CAE pour Cathodic Arc Evaporation), présentent une très faible adhérence pour des épaisseurs de 1 à 2 μm , qui peut être améliorée avec la présence d'une couche d'accroche en Cr [32] ou en CrN [29]. D'autres auteurs reportent une adhérence exceptionnelle pour des revêtements de Cr_3C_2 sur acier à outils M2 avec des valeurs de charge critique Lc_3 allant jusqu'à 70 N pour des dépôts faits par CAE [31].

Ce qui est toutefois rassurant est que les observations au microscope optique montrent des modes d'endommagement et de rupture identiques pour nos revêtements Cr_xC_y déposés à partir d'une solution neuve de précurseur et de solvant. La charge appliquée sur l'indenteur étant progressive, l'endommagement est croissant le long de la rayure. La densité de fissures augmente naturellement jusqu'au délaminage complet du film, de même pour l'écaillage. Il s'agit d'une fissuration due à une sollicitation en traction du matériau, combinée à des chevrons observés en avance de l'indenteur, dont un exemple est montré en Figure VI-6. Cette fissuration n'est pas confinée aux bords de la rayure et s'étend à l'extérieur.

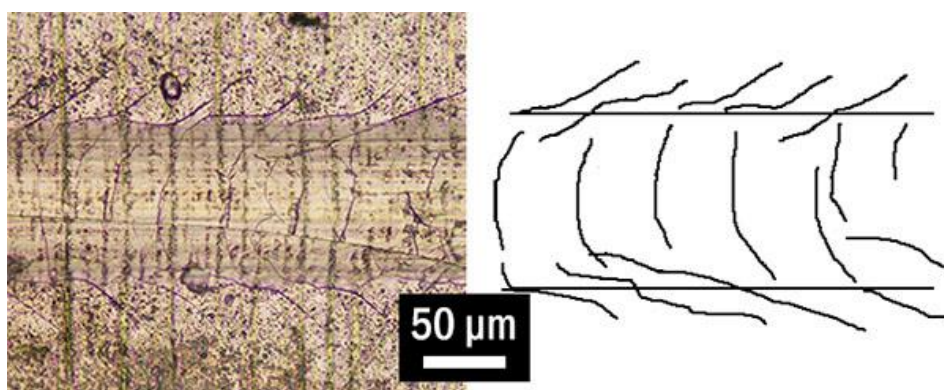


Figure VI-6 : Micrographie et schématisation de la fissuration dans le revêtement Cr_xC_y de 5,0 μm sur substrat Zircaloy-4 (cliché pris à environ 7 N) – Déplacement de l'indenteur de gauche à droite pour chaque image

De l'écaillage est ensuite observé le long des bords de la rayure pour des valeurs de charges plus grandes. Il apparaît d'abord de l'écaillage cohésif, puis adhésif plus la charge appliquée augmente. Dans ces deux cas, les écailles prennent naissance dans la continuité des fissures en chevron. Un exemple de ces deux écaillages est présenté en Figure VI-7.

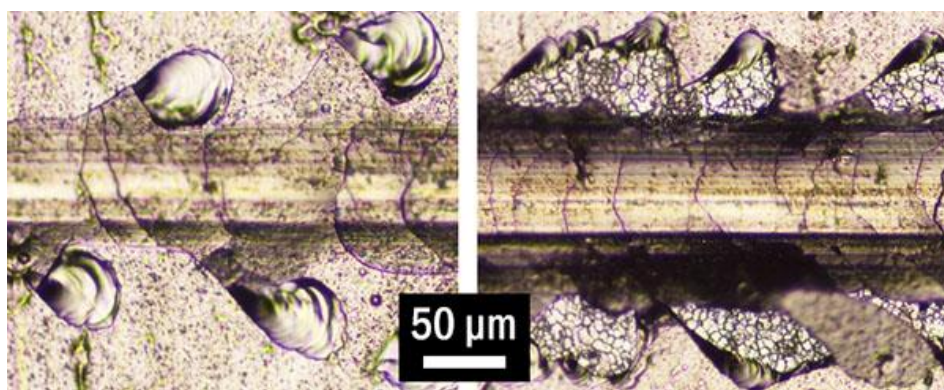


Figure VI-7 : Ecaille cohésif (cliché de gauche pris à environ 11 N) et adhésif (cliché de droite pris à environ 27 N) au sein d'un revêtement Cr_xC_y de 5,0 μm sur substrat 304L – Déplacement de l'indenteur de gauche à droite pour chaque image

Enfin, les charges appliquées par l'indenteur sont trop importantes pour le revêtement, ce qui conduit à de l'écaillage à l'intérieur de la trace puis au délaminage complet du revêtement (voir Figure VI-8).

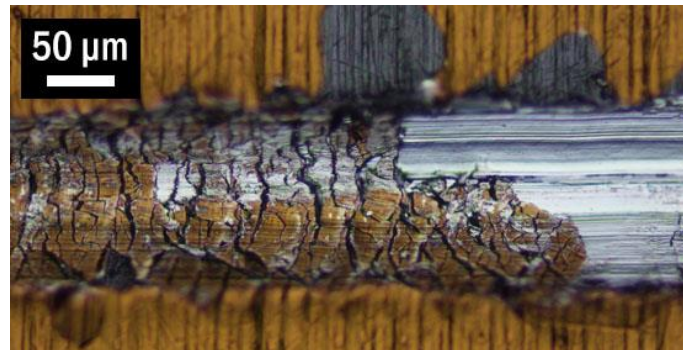


Figure VI-8 : Délaminage complet d'un revêtement Cr_xC_y de 3,5 µm sur un substrat zircaloy-4 – Déplacement de l'indenteur de gauche à droite pour chaque image

La fissuration au sein du film due à l'avancée de l'indenteur, de type fragile et en tension **révèle que le revêtement possède une bonne adhérence**, puisqu'il ne s'écaille pas directement sous l'effet de l'indenteur [209]. De telles fissures se forment à cause de contraintes de frottement (dues à une sollicitation en traction du matériau) présentes derrière l'indenteur, qui équilibrent les contraintes de frottement en compression appliquées juste devant l'indenteur par son passage. L'écaillage observé sert à relâcher les contraintes trop fortes induites par l'avancée de l'indenteur et minimise ainsi l'énergie.

De manière générale, il est difficile d'estimer l'adhérence d'un revêtement sur un substrat car un nombre trop élevé de paramètres est susceptible de l'affecter et il est très délicat de comparer des valeurs. Il faut prendre en compte des paramètres non seulement relatifs au revêtement (microstructure, cristallinité, composition, épaisseur), au procédé d'élaboration (température, pression, vitesse de croissance), au substrat, aux prétraitements effectués sur les substrats, mais aussi à l'appareillage de mesure en lui-même (nature de l'indenteur, charge appliquée sur l'indenteur, vitesse de chargement, vitesse de balayage de l'indenteur).

E. Adhérence (flexion trois points)

L'adhérence des revêtements a aussi pu être caractérisée par une technique censée être plus quantitative. Il s'agit d'essais de flexion trois points sur une éprouvette, laquelle est recouverte par le revêtement à caractériser, avec en plus un plot en adhésif moulé par-dessus. Cet essai suit la norme ISO 14679:1997 (à l'exception de la distance entre appuis). Trois éprouvettes en acier inoxydable 304L réalisées suivant la norme et revêtues ont été testées. Parmi elles, deux sont recouvertes de carbures de chrome amorphes et une de carbures de chrome amorphes dopés au silicium, dans les mêmes conditions de température et de pression soit 450 °C et $6,7 \cdot 10^3$ Pa.

Les trois essais ont révélé des comportements similaires mais avec des valeurs de charge à rupture différentes. Pour chaque éprouvette, l'initiation de rupture se fait au niveau de l'interface entre l'adhésif et le revêtement (étape 1). Cette rupture continue ensuite sur plusieurs millimètres puis se propage à l'intérieur du revêtement jusqu'à l'interface entre le revêtement et le substrat (étape 2). Il a été constaté que le début de la propagation de la rupture à l'intérieur du revêtement se fait toujours au niveau d'un défaut surfacique (sans savoir si le défaut provient du substrat, de l'adhésif ou du revêtement, il est en tout cas toujours visible en surface du revêtement). Enfin, après quelques millimètres de décollement du revêtement (étape 3), la rupture revient à l'intérieur du revêtement (étape 4) pour se retrouver à l'interface entre l'adhésif et le revêtement sur encore quelques millimètres (étape 5).

Ce mécanisme de rupture est présenté en Figure VI-9. Il est décomposé en cinq étapes comme décrites ci-dessus.

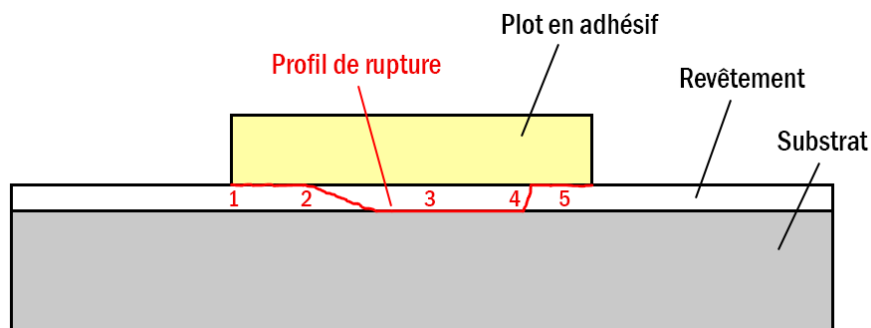
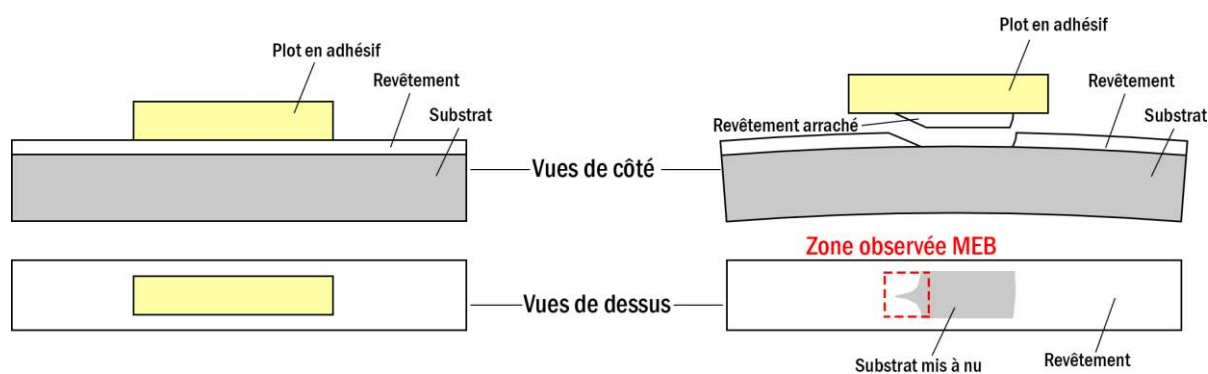


Figure VI-9 : Illustration du mécanisme de rupture des éprouvettes revêtues, conçues suivant la norme ISO 14679:1997 (les étapes numérotées de 1 à 5 sont commentées dans le texte)

Deux exemples de l'étape 2 de ce mécanisme sont donnés en Figure VI-10, avec un schéma localisant l'endroit où a lieu ce phénomène et montrant l'état de l'éprouvette avant et après l'essai de flexion. Il est bien visible que l'amorce de la rupture au sein du revêtement se fait au niveau d'un défaut surfacique. Des pointés EDS confirment qu'il ne reste plus de revêtement sur le substrat nu. La rupture est donc adhésive.



Avant essai de flexion → Après essai de flexion

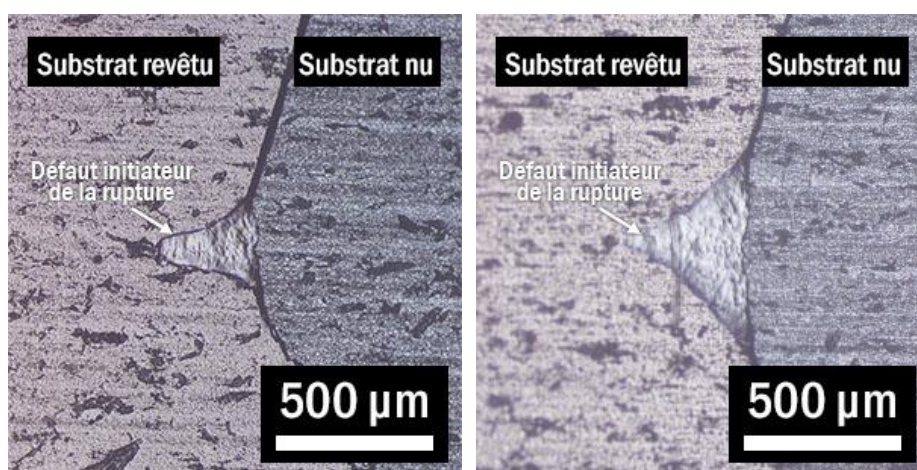


Figure VI-10 : Haut : Schéma comparatif avant/après l'essai de flexion et localisation de la zone observée au MEB
Bas : Deux exemples de la propagation de la rupture de l'interface adhésif/revêtement à l'interface revêtement/substrat

Chaque essai est suivi, c'est-à-dire que le déplacement imposé de la traverse et la charge mesurée sont enregistrés. La valeur de charge à rupture est déterminée automatiquement par la machine de flexion, dès que la charge commence à chuter brutalement. Cela donne les résultats présentés en Tableau VI-8.

Tableau VI-8 : Valeurs de charge à rupture lors des essais de flexion trois points (substrat en acier inoxydable 304L)

Revêtement	Epaisseur (µm)	Charge à rupture (N)
Cr _x C _y	6,2	339
Cr _x C _y	7,0	380
Cr _x Si _z C _y	3,7	308

Ces trois revêtements ont été élaborés durant deux expériences de dépôt différentes. Les deux éprouvettes recouvertes Cr_xC_y ont d'abord été préparées (leur différence d'épaisseur est due à leur position différente dans le réacteur), puis celle avec $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$. Excepté pour les solutions injectées, tous les autres paramètres expérimentaux CVD sont restés identiques. Dans le cas du dépôt de $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$, la solution injectée était chargée avec 15 % mol. de précurseur diphénylsilane par rapport au BEBC. Les quantités de BEBC étaient elles aussi différentes, ce qui a conduit à des épaisseurs différentes.

La géométrie de cet essai et des éprouvettes associées ont été conçues pour créer une concentration de contraintes au coin entre le plot en adhésif et le revêtement. Le fait que l'initiation de rupture soit située au niveau de l'interface entre le plot en adhésif et le revêtement signifie que **le revêtement est plus adhérent avec le substrat que ne l'est l'adhésif avec le revêtement**. L'essai ainsi réalisé reflète l'adhérence de l'adhésif et non du revêtement. La seule conclusion qu'il est possible de tirer est que le revêtement est plus adhésif que l'adhésif lui-même et que l'adhérence du revêtement est donc au moins supérieure à cette valeur de charge à rupture ($> 380 \text{ N}$ pour Cr_xC_y et $> 308 \text{ N}$ pour $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$).

Afin de caractériser l'adhérence du revêtement, il faudrait une colle plus adhérente que le revêtement sur le substrat. Ce test ne fournit pas de conseils à propos de ce problème. Il a en effet été conçu plutôt pour étudier l'adhérence de peintures. Ce n'est pas du tout le même type d'interactions mises en jeu entre revêtement et substrat, et donc pas les mêmes ordres de grandeur d'adhérence. L'Araldite commerciale utilisée (Adhésif époxyde bi-composant Araldite AY 103-1 / Hardener HY 991) est censée être suffisamment adhérente pour les peintures, mais pas assez pour nos revêtements épais.

La littérature rapporte des tests d'adhérence par traction (dits butt-joint ou de pull-off) sur des substrats en fonte, acier et acier inoxydable recouverts de carbures de chrome déposés par MOCVD avec du Barkhos [71] qui donnent des adhérences supérieures à 100 MPa pour les éprouvettes en fonte et en acier. La rupture se fait alors à l'interface entre l'adhésif et le revêtement. Pour celles en acier inoxydable, des valeurs comprises entre 80 et 100 MPa sont atteintes et la rupture se fait à l'interface entre le revêtement et le substrat. Dans le cas de la fonte et de l'acier, il s'agit de valeurs seuil pour lesquelles l'adhésif a lâché. L'adhérence du revêtement sur le substrat est donc certainement plus importante. Cependant, la faible valeur sur l'éprouvette en acier inoxydable traduit une adhérence moins bonne de leur revêtement. Aucune autre précision n'est donnée sur le mode opératoire de ces essais et il est donc difficile d'en tirer des conclusions. Il est possible que ces tests soient apparentés à la norme ASTM D4541, utilisant un appareil portatif, que nous n'avons pas retenue car il est controversé dans l'interprétation des mesures qu'il fournit.

F.Usure (tribologie)

1. Les essais de frottement

Les essais de tribologie ont été réalisés à l'antenne de l'UTT de Nogent avec les paramètres décrits au paragraphe B.2.5. du chapitre II. Le tribomètre utilisé impose de travailler avec des échantillons sous forme de plots cylindriques, de 30 mm de diamètre et 8 mm de hauteur environ, ce qui garantit leur bon maintien durant les essais. Six substrats en acier inoxydable 304L ont été revêtus de carbures de chrome. Ces échantillons ont été élaborés pendant la même expérience de dépôt. Les revêtements ont donc la même microstructure et composition, mais des épaisseurs différentes, qui vont en décroissant plus on s'éloigne de l'entrée du réacteur. Le plot 1 correspond au revêtement le plus épais et le 6 au plus fin.

De par leur grande taille, deux essais de tribologie pion/disque ont pu être faits sur chaque éprouvette. Un premier essai a lieu à température ambiante (rayon de la trace de 5 mm) sur un plot, puis un deuxième est fait sur le même plot à une plus haute température, 300, 450 ou 650 °C (rayon de la trace de 3 mm). Pour chaque plot, entre l'essai à température ambiante et celui à plus haute température, toutes les caractérisations relatives au premier essai sont bien sûr faites, afin que le traitement thermique subit durant le deuxième essai ne perturbe pas la trace laissée lors du premier. Le choix des trois températures est justifié par :

- 300 °C correspond approximativement à la température du milieu REP en centrale nucléaire ;
- 450 °C est la température consigne du réacteur de dépôt de ces revêtements ;
- 650 °C est au-dessus de la température de cristallisation (qui débute à 580 °C) des carbures de chrome amorphes.

Ces essais permettent de suivre in situ l'évolution du coefficient de frottement μ de la bille en alumine sur l'éprouvette. Les courbes enregistrées sont présentées en Figure VI-11.

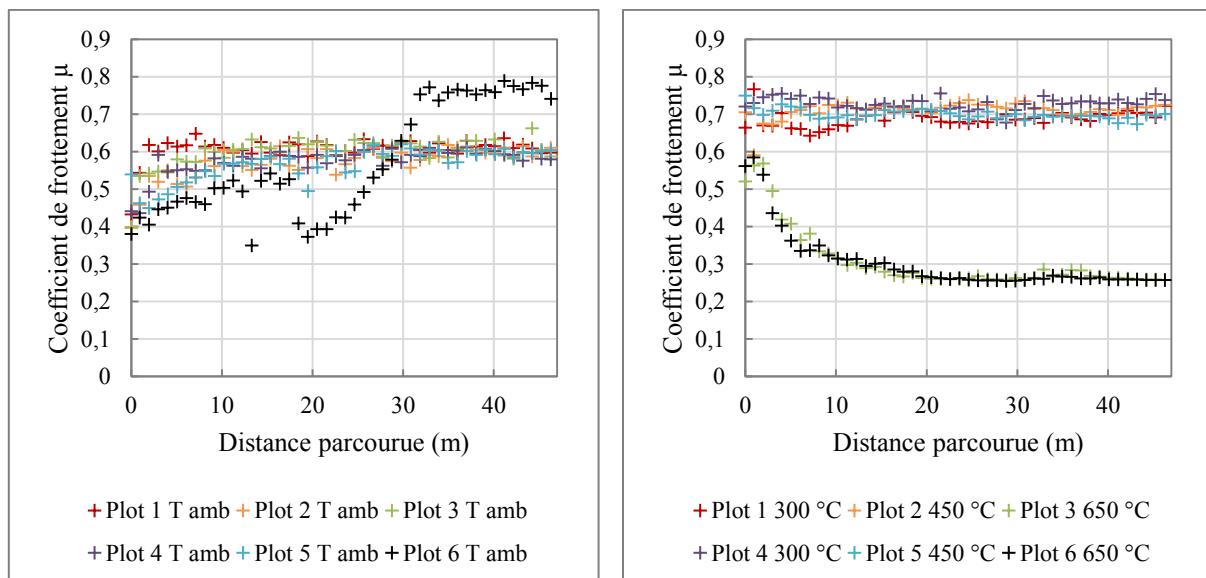


Figure VI-11 : Mesures du coefficient de frottement durant les essais de tribologie pion/disque, pour les essais à température ambiante (à gauche) et à plus haute température (à droite)

Malgré des épaisseurs de revêtement différentes pour chaque éprouvette, les résultats sont similaires à température ambiante excepté pour le plot 6 où le substrat a été mis à nu pendant le test, d'où une allure de courbe différente. Pour les cinq autres plots pour lesquels l'épaisseur était suffisante pour ces essais, le coefficient de frottement se stabilise autour de 0,6 après une dizaine de mètres (voir le graphique de gauche en Figure VI-11). La valeur du coefficient de frottement du plot 6 était d'ailleurs la même avant la mise à nu du substrat, ce qui explique le décrochage après une quinzaine de mètres. L'étude des billes et des traces pour les essais à température ambiante (sauf pour le plot 6) ne montre que très peu d'usure, comme présenté en Figure VI-12. Aucun fragment de revêtement n'est retrouvé incrusté dans la bille. Les estimations (en Tableau VI-9) de la profondeur de trace p et du taux d'usure τ_u mesurés par profilométrie optique vont dans le même sens : environ 0,4 μm de revêtement sont enlevés et le taux d'usure atteint des valeurs proches de $1 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. Tous les revêtements montrent une épaisseur largement plus grande que ces 0,4 μm enlevés qui représentent moins de 15 % de l'épaisseur (voir en Tableau VI-9 les mesures des épaisseurs).

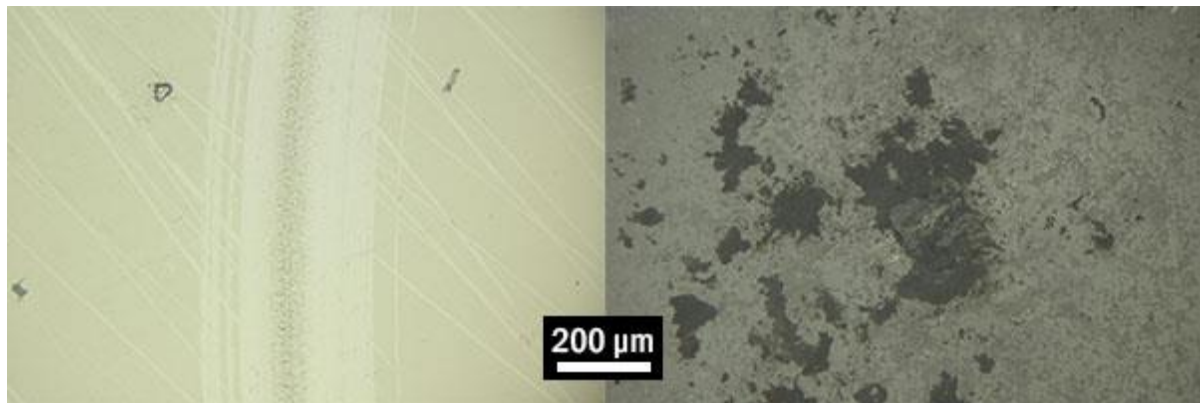


Figure VI-12 : Observation optique du sillon (à gauche) et de la bille (à droite) de l'essai sur le plot 3 à température ambiante

L'observation du sillon du plot 6 après l'essai à température ambiante confirme l'évolution du coefficient de frottement : le substrat est bien mis à nu. Après découpe d'un échantillon, l'épaisseur du revêtement sur ce plot est de 2,3 μm (mesure au MEB). Le revêtement aurait pu donc résister si la bille n'avait creusé que 0,4 μm comme pour les autres essais. Toutefois, l'endommagement causé par celle-ci a dû induire des défauts dans le film comme de la fissuration et de l'écaillage. Le plot 6 possédant le revêtement le plus fin, il n'a pas résisté à cet endommagement et s'est retrouvé enlevé, comme cela est montré en Figure VI-13.

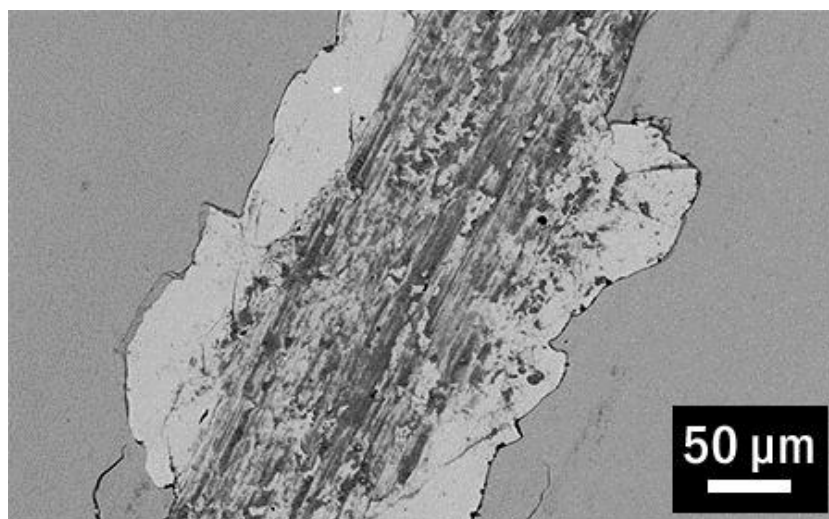


Figure VI-13 : Essai à température ambiante sur le plot 6 (dépôt le plus mince) conduisant à l'arrachage du revêtement (observation MEB en électrons rétrodiffusés)

Le Tableau VI-9 regroupe les données obtenues à la suite des essais à température ambiante. Les valeurs de coefficients de frottement qui sont données sont prises après leur stabilisation (même remarque pour les essais à haute température présentés dans le Tableau VI-10).

Tableau VI-9 : Profondeur (p), taux d'usure (τ_u) et coefficient de frottement (μ) mesurés par profilométrie optique des traces d'usure après essais de tribologie à température ambiante

Essai	Epaisseur (μm)	T ($^{\circ}\text{C}$)	p (μm)	τ_u ($\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)	μ (-)
Plot 1	3,8	25	0,4	$1,3 \cdot 10^{-5}$	0,6
Plot 2	4,5	25	0,4	$1,3 \cdot 10^{-5}$	0,6
Plot 3	5,1	25	0,4	$1,3 \cdot 10^{-5}$	0,6
Plot 4	4,2	25	0,4	$1,1 \cdot 10^{-5}$	0,6
Plot 5	2,7	25	0,4	$8,1 \cdot 10^{-6}$	0,6
Plot 6	2,3	25	3,8	$2,7 \cdot 10^{-4*}$	0,76*

*Valeur non caractéristique du revêtement car il a été arraché

Concernant les essais à haute température (graphique de droite en Figure VI-11), deux comportements peuvent être discernés :

- Un premier pour les essais à 300 et 450 °C (plots 1, 2, 4 et 5), pour lequel le coefficient de frottement μ se stabilise à 0,7 après une dizaine de mètres ;
- Un deuxième pour les essais à 650 °C (plots 3 et 6) pour lesquels μ baisse rapidement autour de 0,3 après une dizaine de mètres.

Visuellement, comparé aux essais à température ambiante, toutes les éprouvettes à haute température sont plus endommagées, ce que montrent aussi les résultats trouvés en profilométrie optique. Le revêtement semble présenter une plus grande fragilité à 300 et 450 °C. En effet, les taux d'usure sont environ de $5 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ (plots 1, 2, 4 et 5) contre $1 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ à température ambiante. Cependant, les éprouvettes passées à 650 °C présentent une usure moindre, ce qui est en accord avec un plus faible coefficient de frottement (plots 3 et 6). Les taux d'usure diminuent au moins d'un facteur 10 par rapport à 300 et 450 °C.

Tableau VI-10 : Profondeur (p), taux d'usure (τ_u) et coefficient de frottement (μ) mesurés par profilométrie optique des sillons creusés après essais de tribologie à haute température

Essai	Epaisseur (μm)	T (°C)	p (μm)	τ_u ($\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)	μ (-)
Plot 1	3,8	300	7,6	$6,1 \cdot 10^{-4}$	0,7
Plot 2	4,5	450	6,8	$4,8 \cdot 10^{-4}$	0,7
Plot 3	5,1	650	1,6	$3,2 \cdot 10^{-5}$	0,3
Plot 4	4,2	300	5,4	$4,6 \cdot 10^{-4}$	0,7
Plot 5	2,7	450	6,4	$5,1 \cdot 10^{-4}$	0,7
Plot 6	2,3	650	0,6	$7,4 \cdot 10^{-6}$	0,3

2. Analyses par DRX des échantillons testés

Les analyses DRX des 6 éprouvettes (après les essais tribologiques à haute température) montrent des résultats différents. Les deux plots passés à 650 °C (plots 3 et 6) montrent des signes de cristallinité au niveau du revêtement alors que les quatre plots passés à 300 et 450 °C ont toujours un diffractogramme caractéristique d'un revêtement amorphe. Dans tous les cas, les 4 pics correspondant au substrat en acier inoxydable 304L sont présents. La Figure VI-14 montre le diffractogramme obtenu sur le plot 6 après l'essai à 650 °C. Des carbures de chrome de type Cr_3C_2 et de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 sont identifiés. Si ces pics sont relativement bien visibles sur le diffractogramme du plot 6, ils sont beaucoup plus noyés dans le bruit de fond pour le plot 3. Il n'est pas possible de déterminer si les autres carbures de chrome

stables sont présents, à savoir Cr_7C_3 et Cr_{23}C_6 , les pics les distinguant de Cr_3C_2 étant masqués par ceux du substrat en 304L.

Quoi qu'il en soit, tout le revêtement n'a pas cristallisé car la bosse relative aux carbures de chrome amorphes est toujours visible, centrée autour de $2\theta = 43^\circ$. Une partie de ces carbures de chrome amorphes a cristallisé, tandis que l'air ambiant oxydait l'échantillon à partir de ses surfaces exposées.

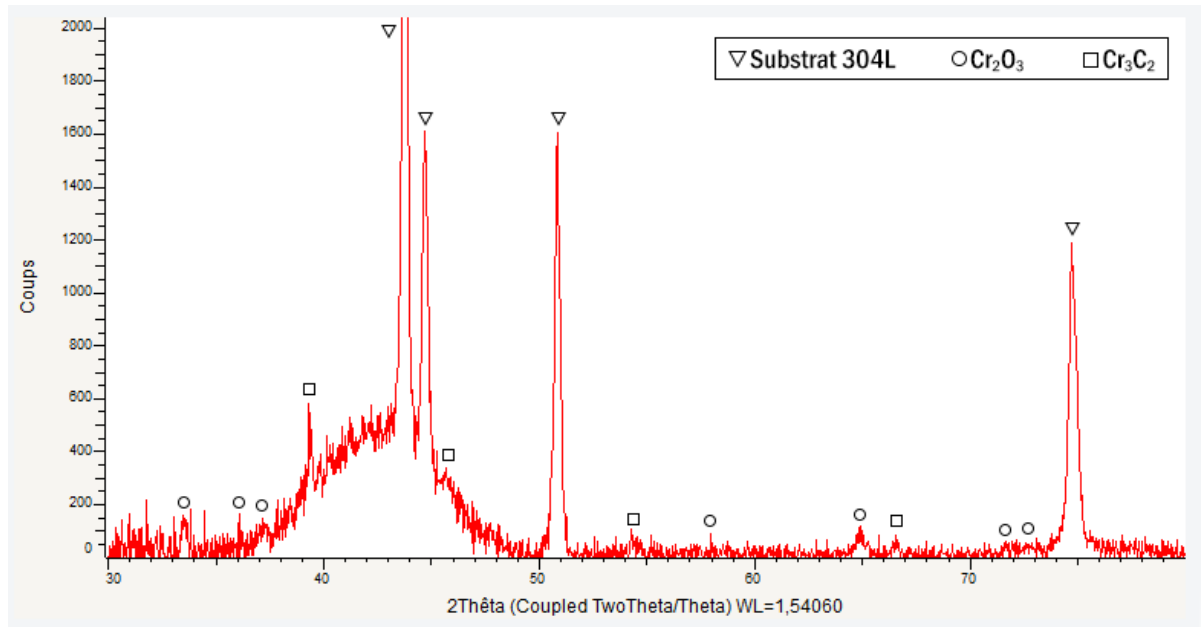
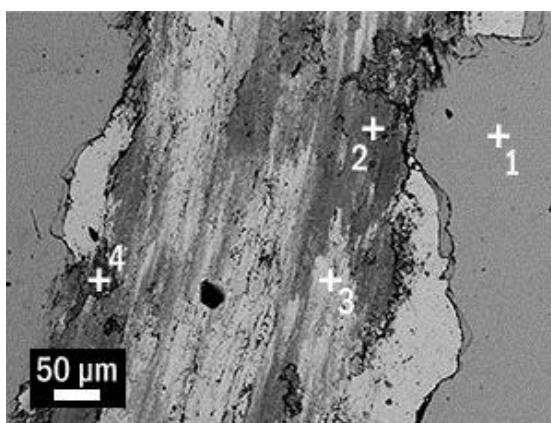


Figure VI-14 : Diffractogramme du plot 6 après l'essai de tribologie à 650 °C, identification des phases cristallines présentes

3. Observations MEB/EDS

Des observations MEB couplées à des analyses EDS ont permis de confirmer les deux comportements à haute température, en différenciant les éprouvettes passées à 650 °C des autres à 300 et 450 °C. Les Figure VI-15 et Figure VI-16 sont deux images MEB représentatives de ces comportements. La Figure VI-15 correspond à la trace faite à 300 °C sur le plot 1 et la Figure VI-16 à la trace faite à 650 °C sur le plot 3. Des pointés EDS ont été faits sur les zones repérées par des croix.

Pour la trace faite à 300 °C, le substrat est bien mis à nu pour les pointés 2, 3 et 4 (les éléments Fe, Ni, Cr, Mn et Si sont détectés). A l'extérieur de la trace, le revêtement est toujours présent sous une forme légèrement oxydée (pointé 1). Il faut noter que dans tous les cas, un peu d'aluminium est visible sur certains spectres EDS. Il correspond à la bille en alumine qui s'endommage et laisse des débris incrustés dans la trace.

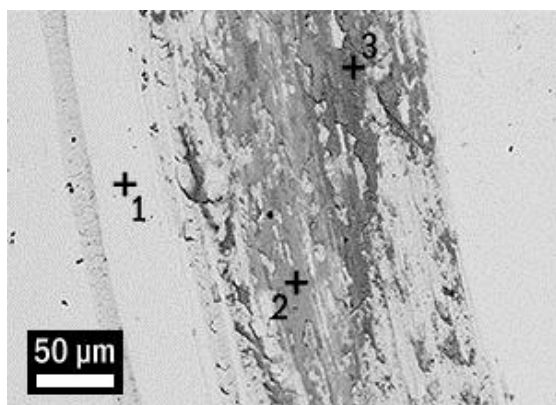


Pointé	Eléments détectés
1 Revêtement	Cr, C, O
2 Sillon	Cr, C, O Fe, Ni, Mn, Si, Al
3 Sillon	Cr, C, O Fe, Ni, Mn, Si
4 Sillon	Cr, C, O Fe, Ni, Mn, Si, Al

Figure VI-15 : Sillon à 300 °C sur le plot 1, pointés EDS effectués suivant le cliché MEB associé

Pour la trace faite à 650 °C sur le plot 3, le revêtement résiste mieux à l'usure, empêchant la mise à nu du substrat. Sur les trois pointés EDS effectués selon le cliché en Figure VI-16, aucun ne montre la présence des éléments du substrat. Un pic résiduel d'aluminium est toujours observé dans la trace, là où il y a un endommagement causé par la bille en alumine. Sur la région autre que la trace, le revêtement est aussi oxydé, un peu plus que pour les températures plus faibles. En revanche dans la trace, le revêtement est beaucoup plus oxydé et est fortement appauvri en carbone d'après les analyses EDS. Le rapport des intensités EDS du pic du carbone (à environ 0,25 keV) sur celui du chrome (à environ 5,4 keV) passe de 0,6 à 0,2 entre le revêtement et la trace. Le rapport des intensités EDS du pic de l'oxygène (à environ 0,5 keV) sur celui du chrome (à environ 5,4 keV) passe de 1,4 à 5,7.

Il semblerait qu'une couche d'oxyde de chrome surfacique, dont la présence a été confirmée par DRX, fasse son apparition sur toute la surface du plot et en particulier à l'interface avec la bille en alumine. Cette bille venant frotter la couche d'oxyde plus fragile que les carbures de chrome, elle doit probablement venir la fissurer voire l'arracher partiellement tout le long de la trace. Il y a alors des zones moins oxydées qui sont exposées à l'air qui vont bien entendu ensuite s'oxyder davantage, d'où certainement l'apparition de zones plus oxydées, détectées en EDS (zones gris foncé dans la trace sur le cliché en Figure VI-16). De plus, en étant arraché l'oxyde va probablement se retrouver réimplanté à d'autres endroits de la trace à cause du passage de la bille. Dans tous les cas, cet oxyde de chrome formé en quantités plus importantes dans la trace par oxydation sous contrainte va venir lubrifier le contact pion/disque et explique la forte décroissance du coefficient de frottement.



Pointé	Eléments détectés	C/Cr	O/Cr
1 Revêtement	Cr, C, O	0,6	1,4
2 Sillon	Cr, C, O, Al	0,2	5,7
3 Sillon	Cr, C, O, Al	-	-

Figure VI-16 : Sillon à 650 °C sur le plot 3, pointés EDS effectués suivant le cliché MEB associé et rapports d'intensité des pics EDS (C/Cr et O/Cr)

Finalement, le comportement vis-à-vis de l'usure dans la configuration pion/disque utilisée est relativement bon pour des essais à température ambiante, en supposant une épaisseur de revêtement suffisante ($\geq 4 \mu\text{m}$ d'après le Tableau VI-9, seuls les plots 5 et 6 semblent trop minces). Il se détériore plus rapidement à 300 et 450 °C, mais pour 650 °C on constate la formation d'une couche lubrifiante d'oxyde de chrome, plus importante dans la trace, qui permet de réduire le coefficient de friction par rapport à la température ambiante.

4. Contraintes de Hertz

Outre des considérations sur le coefficient de frottement, il existe une description permettant de définir des critères qui feront qu'un couple revêtement/substrat résiste plus ou moins bien aux impacts et à l'abrasion. Cette description a été proposée par Heinrich Rudolf Hertz et prend son nom : le contact de Hertz. Elle décrit le contact entre deux solides non conformes, qui sans application de charge se limite à des points ou des segments, puis se transforme en une surface dès qu'une charge est imposée [193]. Il se trouve que dans le cas d'une sphère (solide 1) appuyant sur un plan (solide 2), l'aire de contact est un disque de rayon a . Une pression moyenne p_{moy} de contact se trouve répartie sur tout ce disque, avec un maximum p_{max} en son centre.

Le calcul de ces paramètres se fait à l'aide de l'introduction d'un module équivalent E^* défini par :

$$E^* = \frac{1}{\frac{1}{E_1^*} + \frac{1}{E_2^*}} \quad \text{avec} \quad E_1^* = \frac{E_1}{1 - \nu_1^2} \quad \text{et} \quad E_2^* = \frac{E_2}{1 - \nu_2^2}$$

Où E_1 , E_2 et ν_1 et ν_2 sont les modules d'Young et coefficients de Poisson des matériaux considérés (dans notre cas le solide 1 est la bille en alumine et le solide 2 est l'échantillon plan, considéré en acier 304L ou en Cr_xC_y). Le rayon a du disque définissant la surface de contact est :

$$a = \sqrt[3]{\frac{3FR_s}{4E^*}}$$

Avec R_s le rayon de la sphère appuyant sur le plan et F la force imposée sur la sphère.

Les pressions de contact maximale et moyenne valent :

$$p_{\text{max}} = \frac{3F}{2\pi a^2} \quad \text{et} \quad p_{\text{moy}} = \frac{F}{\pi a^2}$$

Dans la configuration de l'essai de tribologie, c'est-à-dire une bille en alumine de rayon 3 mm appuyant avec une charge de 1 N sur un échantillon plan, la surface de contact est un disque de rayon $a = 25 \mu\text{m}$, sur laquelle est répartie une pression moyenne de contact d'environ 500 MPa. La pression de contact maximale p_{max} vaut 750 MPa, au centre de la surface de contact. Le module d'Young et le coefficient de Poisson de l'acier inoxydable 304L et des carbures de chrome amorphes étant du même ordre de grandeur (0,3 contre 0,2 et 200 GPa contre 290 GPa), les valeurs calculées de a , p_{max} et p_{moy} sont très similaires, que l'on choisisse le solide 2 plan en acier ou en carbures de chrome.

Ces valeurs sont à mettre en relation avec l'application visée. Pour chaque application, le revêtement devra résister à une certaine pression de contact maximale. Un essai plus simple mais reproduisant ces valeurs pourra alors être mis en place et le comportement du revêtement y sera évalué, afin de prédire sa résistance dans le cas réel.

La mise en contact de la bille sur l'échantillon génère aussi un état de contrainte (σ_x , σ_y et σ_z) dans l'échantillon, l'axe z étant l'axe vertical (la profondeur dans l'échantillon) et les axes x et y étant dans le plan de l'aire de contact. C'est la contrainte σ_z qui est majoritaire. Dans le cas d'une sphère en contact avec un plan, ces contraintes valent :

$$\sigma_x = \sigma_y = p_{max} * \left[(1 + \nu_1) \left(1 - \left| \frac{z}{a} \right| * \arctan \left| \frac{z}{a} \right| \right) - \frac{1}{2 * \left(\frac{z^2}{a^2} + 1 \right)} \right]$$

$$\sigma_z = p_{max} * \left(\frac{z^2}{a^2} + 1 \right)^{-1}$$

Une contrainte de cisaillement τ peut être alors définie :

$$\tau = \left| \frac{\sigma_x - \sigma_z}{2} \right|$$

L'évolution en fonction de la profondeur z de τ ainsi que des contraintes σ_x et σ_z est donnée en Figure VI-17. La contrainte de cisaillement maximale vaut 250 MPa et elle est atteinte pour une profondeur de $0,45*a$ soit environ 11,5 μm . Ce niveau se situe dans le substrat (en dessous de l'interface avec le revêtement) pour toutes nos éprouvettes, l'épaisseur maximale du revêtement étant de 5 μm . Cependant dans la configuration de l'essai tribologique, cela reste quand même proche de l'interface qui se trouve fortement sollicitée. Il faudrait dans l'idéal un revêtement moins épais et plus résistant.

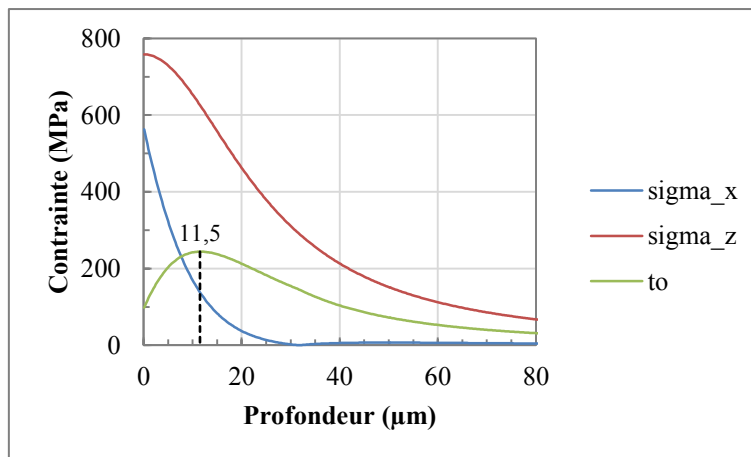


Figure VI-17 : Evolution des contraintes σ_x , σ_z et τ (dus au contact dans l'essai tribologique) selon la profondeur dans l'échantillon

5. Remarques

Il semble que les revêtements testés à Nogent soient moins performants à température ambiante que ceux préparés par Douard en DLI-MOCVD à pression atmosphérique et testés sur un autre tribomètre [83]. Les coefficients de frottement de ses revêtements Cr_xC_y , CrN et des multicouches $\text{Cr}_x\text{C}_y/\text{CrN}$ avaient déjà été mesurés. Les paramètres de nos essais ont été calqués sur ceux de Douard, mis à part les rayons de trace qui sont de 2,25 et 3,5 mm dans son cas, contre 5 mm pour nous à température ambiante. Les coefficients de frottement sont plus bas, aux alentours de 0,5 pour tous ses revêtements. Les taux d'usure sont quant à eux très nettement plus faibles : $2,2 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ pour Cr_xC_y . L'usure avait été déterminée par profilométrie optique. Les profondeurs de traces étant faibles (60 nm), des approximations avaient été faites, mais elles ne permettent pas d'expliquer un ordre de grandeur de différence avec nos valeurs à température ambiante ($1 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$). Les caractéristiques différentes des revêtements semblent donc une raison forte de cet écart. La nature des substrats joue aussi un rôle, tout cela rendant compliqué les comparaisons avec la littérature. Quelques données permettent cependant de positionner les performances de nos revêtements.

Ainsi, toujours avec une configuration pion/disque (bille en alumine), des coefficients de frottement de 0,46 et 0,52 ont été mesurés pour des revêtements Cr_3C_2 durs (20-22 GPa), d'épaisseurs respectivement 1,5 et 1,8 μm , déposés sur acier durci par PVD (évaporation par arc cathodique ou CAE) [32].

Des coefficients de frottement plus faibles, autour de 0,25 ont été trouvés en configuration pion/disque mais avec une bille en carbure de tungstène dopé cobalt (à 5 %) [37]. Ces revêtements ont été déposés par projection thermique (HVOF). En comparaison, du chrome dur électrolytique a un coefficient de frottement de 0,22 dans cette configuration.

Les substrats en acier inoxydable 304L découpés en plots à partir d'un barreau ne constituaient pas un choix très judicieux pour ce type d'essai. Premièrement, la dureté Vickers mesurée n'est pas homogène sur tout le plot. Celle-ci augmente plus on se déplace vers le bord du plot. Il n'y a donc pas de raison pour que les autres propriétés mécaniques le soient aussi. Or, dans des essais tels que la tribométrie, c'est tout le couple revêtement/substrat qui est testé, pas uniquement le revêtement. Il est possible que suivant l'endroit où l'on se situe sur l'éprouvette, le comportement de l'échantillon soit différent, ce qui rend le dépouillement des résultats très délicat.

Deuxièmement, des essais de tribométrie ont été faits à relativement haute température. Quel est le comportement mécanique de l'acier inoxydable à cette température sous l'effet d'une contrainte mécanique ? Il aurait mieux fallu prendre des substrats en matériau réfractaire, dont les propriétés ne varient pas sur toute la gamme de températures balayées pendant les essais, afin toujours de se soustraire à l'influence du substrat.

Finalement, des aciers de meilleure qualité, employés par exemple dans des outils de coupe (type acier rapide HSS, trempé et revenu avec une dureté constante) auraient été mieux adaptés en étant sûrs que ce qui était mesuré était lié au revêtement et pas à un changement dans le substrat.

G. Conclusions

Les revêtements à base de chrome et carbures de chrome déposés par DLICVD sont parmi les plus durs comparés avec les mêmes revêtements mais élaborés par d'autres procédés de dépôt. En effet, une grande flexibilité sur l'architecture et la microstructure du matériau est disponible avec la DLICVD, ce qui peut permettre d'améliorer une propriété comme la dureté. L'exemple du chrome métallique Cr(S) cristallisé et colonnaire dont la dureté peut encore être augmentée en faisant une architecture multicouche (chaque couche ayant une croissance équiaxe) est flagrant. Ces deux types de revêtements sont plus durs que le chrome électrolytique. Il en est de même pour les carbures de chrome Cr_xC_y amorphes. La combinaison d'une microstructure, du mode de croissance, d'un état de la matière et d'une architecture (ici simplement une monocouche) en font un revêtement dur, les revêtements recyclés l'étant encore plus. Tous ces paramètres sont évidemment spécifiques au procédé de dépôt DLICVD. Finalement, il est possible de faire croître par ce procédé des revêtements dont les critères de durabilité H/E et H^3/E^2 entrent en concurrence avec des revêtements conçus pour cela

Les mesures de contraintes résiduelles au sein des revêtements ont permis de confirmer les mesures de dureté par micro et nanoindentation. Plus le revêtement est contraint (contraintes résiduelles dues à la participation des contraintes thermiques et intrinsèques), plus celui-ci sera dur. Comme prévu, les revêtements en chrome métallique Cr(S) cristallisés multicouches sont moins contraints que les carbures de chrome amorphes. C'est encore une fois l'architecture, la microstructure, le mode de croissance et l'état de la matière, contrôlés par le procédé DLICVD qui conditionnent l'état de contrainte du revêtement. Dans tous les cas (revêtements Cr_xC_y non recyclés et Cr(S)), les contraintes résiduelles sont en compression, ce qui est favorable pour un revêtement de protection.

C'est évidemment un ensemble de propriétés qui est visé pour que ces revêtements prétendent être utilisés un jour dans un système réel. Outre la dureté de la couche déposée, si celle-ci n'est pas adhérente ou ne peut pas être rendue adhérente (avec une couche intermédiaire d'accroche ou un traitement de surface préalable sur le substrat), son intérêt est très limité. Quoi qu'on en dise, aucune technique de mesure ne permet de quantifier précisément, de façon reproductible et comparable l'adhérence des couches minces dures. Quelques tests comme le test de rayure (ou scratch-test) sont bien sûr indispensables car ils renseignent sur les modes d'endommagement et fournissent des comparatifs entre des revêtements, mais au final ne mettent pas une valeur sur l'adhérence. Cette dernière est de toute façon difficilement quantifiable de par sa nature physique. Elle peut être définie comme l'énergie à fournir pour séparer le revêtement du substrat sur lequel il est déposé, au niveau de l'interface du revêtement et du substrat. La technique de mesure la plus prometteuse que nous ayons essayée est la flexion 3-points suivant la norme ISO 14679:1997. Cependant, elle utilise dans son protocole de mesure des adhésifs qui se trouvent ne pas être assez adhérents sur nos revêtements pour les arracher proprement.

Enfin, les essais de tribologie à température ambiante et à chaud (300, 450 et 650 °C) ont mis en évidence les performances de résistance à l'usure abrasive de nos revêtements. Dépassée une épaisseur critique ($> 4 \mu\text{m}$), l'épaisseur du revêtement ne joue aucun effet sur le comportement du revêtement (exceptée la durée pendant laquelle il résiste). Les coefficients de frottements mesurés ne sont pas exceptionnels pour des revêtements en général mais sont tout à fait cohérents avec ceux d'un matériau métallique. La formation d'une couche d'oxyde lubrifiante à 650 °C rend l'usure très nettement inférieure par rapport à 300 et 450 °C. En comparaison des essais à température ambiante, le coefficient de frottement à 650 °C passe de 0,6 à 0,3 sans dégradation du taux d'usure qui se maintient vers $1,3 \cdot 10^5 \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$.

Conclusions et perspectives

Conclusions

Le travail réalisé durant ces trois années en thèse est à l'interface entre plusieurs disciplines : génie des procédés, simulation numérique, mécanique ou encore oxydation. Il n'a peut-être pas le mérite d'être complet dans chaque domaine et reste bien entendu à améliorer, mais il a réussi à tous les confronter et à établir des cohérences importantes entre eux. L'exemple le plus flagrant est l'utilisation de la simulation numérique, maintenant validée en tant qu'outil prédictif aidant à la prise de décision. Elle conjugue la modélisation bien sûr, la chimie, cinétique et thermodynamique, la mécanique des fluides et le génie des procédés pour offrir la possibilité d'optimiser les paramètres expérimentaux du procédé DLI-MOCVD visant à améliorer la qualité du revêtement déposé. En effet, grâce à l'écriture d'un mécanisme réactionnel de décomposition d'un précurseur de la famille des bis(arène)chrome, du choix des cinétiques de réaction et du calcul des paramètres thermodynamiques de chaque molécule impliquée, un modèle de dépôt d'un revêtement en carbures de chrome amorphes Cr_xC_y a pu être développé. Il a été ajusté sur un premier réacteur CVD tubulaire (diamètre interne de 24 mm) conjointement en faisant des mesures de profils de vitesse de croissance et de composition élémentaire par microsonde puis validé grâce à un deuxième réacteur CVD lui aussi tubulaire mais avec un facteur de forme beaucoup plus élevé (diamètre interne beaucoup plus faible de 8 mm pour une longueur de 1 m) simulant un tronçon de gaine. Les mesures expérimentales et les données simulées sont en très bon accord dans les deux réacteurs.

C'est finalement un modèle réactionnel de décomposition du précurseur BBC (ou BEBC) composé d'une réaction homogène et de trois réactions hétérogènes qui a été retenu pour être inséré dans CFD-ACE. La première réaction, de libération en phase homogène du premier ligand benzène du BBC pour donner MBC est la réaction limitante cinétiquement. Une cinétique de type Arrhenius a été retenue avec une énergie apparente d'activation de 23 kcal.mol^{-1} et une fréquence de collision de $1,2 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$. Viennent ensuite deux réactions hétérogènes prises à une vitesse maximale, l'adsorption dissociative d'une molécule de MBC en un atome de Cr et une molécule de benzène adsorbé puis ensuite la décomposition hétérogène de ligand benzène adsorbé. Ces deux réactions sont respectivement la source du Cr et du C incorporés dans le revêtement. Une réaction de désorption du ligand benzène en phase gaz vient concurrencer sa décomposition hétérogène, permettant de limiter la quantité de carbone dans le revêtement et ainsi respecter la stœchiométrie mesurée en microsonde.

Le calcul des propriétés thermodynamiques des molécules impliquées dans le mécanisme réactionnel a demandé un effort particulier qui ne se reflète pas forcément ici. Il est en effet primordial de disposer de paramètres rigoureux possibles pour que les résultats de la simulation soient fiables. Une attention toute particulière a été portée pour utiliser des valeurs provenant directement de nos calculs et de la littérature ou de l'exploitation des valeurs données par la littérature. Les valeurs sélectionnées sont présentées dans la partie Données. C'est aussi une réflexion constante sur les méthodes de calcul du logiciel CFD-ACE qui a été entreprise, dans le but de faire correspondre le mieux la résolution des équations régissant le système à notre problème. Les méthodes de calcul utilisées par CFD-ACE pour la modélisation macroscopique des phénomènes de transport réactif sont détaillées en annexe C.

Tous ces efforts fournis pour développer la simulation numérique du procédé ne sont pas infondés. Ils proviennent de la complexité du procédé en lui-même, long et coûteux à mettre en œuvre. Il fallait donc obtenir un outil fonctionnel, permettant de gagner à la fois du temps et de l'argent en accélérant l'optimisation du procédé et de ses paramètres expérimentaux tout en réduisant le nombre d'expériences nécessaires. Le résultat est bien là avec le modèle proposé dans le chapitre IV, qui pourrait même être étendu à tous les bis(arène)M où M est un métal de transition (en supposant un ajustement de la cinétique vis-à-vis du nouveau système chimique et le calcul des propriétés thermodynamiques des molécules impliquées). Le design de réacteur, suivant le type de pièce à recouvrir est aussi une voie entrouverte par ce type de simulation, qui reste à investiguer. Nous avons déjà commencé à l'étudier sur un travail

de scale-up du procédé aujourd'hui utilisé. Un réacteur pilote, en construction, servira à la réalisation du dépôt de revêtements et divers traitements surfaciques (nitruration thermochimique par exemple) sur des pièces à une échelle supérieure. Le réacteur CVD consistera en une chambre tubulaire, d'environ 1 m de long sur 15 cm de diamètre.

Bien sûr, l'optimisation du procédé n'a pas été uniquement faite par simulation, loin de là. Outre quelques aspects pratiques, des améliorations notables par rapport au procédé utilisé en début de thèse ont pu être proposées et finalement retenues, qui ont pu donner lieu à de la valorisation (dépôt d'un brevet). C'est premièrement le couple précurseur/solvant qui a été modifié. En fait, seul le précurseur a été changé tout en restant dans la famille des bis(arène)chrome. Le choix du bis(éthylbenzène)chrome s'est révélé pleinement satisfaisant sur tous les points et tout particulièrement la concentration en précurseur des solutions injectées. Une augmentation de celle-ci d'un facteur 10 voire 100 a été possible par rapport au bis(benzène)chrome, tout en diminuant grandement la quantité de solvant nécessaire. Les solutions à injecter sont donc moins volumineuses, ce qui rend leur préparation et manipulation plus aisée. De plus, il se trouve que le prix au gramme du BEBC est plus faible que le BBC d'un facteur 3. Deuxièmement, le recyclage du précurseur et du solvant a été introduit, tout en veillant à ce que les performances des revêtements recyclés soient tout aussi bonnes que ceux des revêtements non recyclés. Dans un contexte de réduction, non seulement des coûts, mais surtout des déchets et dans notre cas des rejets de produits chimiques, cela est essentiel. Le recyclage du précurseur et du solvant non décomposés à la suite de leur passage dans le réacteur CVD permet d'atteindre un rendement idéal, soit 100 %, ce qui est un atout majeur si le procédé doit être un jour mis à l'échelle industrielle. Ce recyclage d'un précurseur organométallique dans un procédé CVD a fait l'objet d'un dépôt de brevet. Si l'unique voie étudiée dans ce travail a été un recyclage en boucle ouverte, l'utilisation d'une boucle fermée semble inévitable et amènera avec elle certaines interrogations dont une principale. Un revêtement déposé dans un tel système sera le résultat de l'injection successive de solutions liquides de moins en moins concentrées en précurseur. Est-ce que le revêtement résultant, sa microstructure et ses propriétés seront différents ?

Des améliorations sur l'utilisation des techniques de caractérisation (mais aussi sur l'exploitation et le traitement des données résultantes) des revêtements amorphes doivent aussi être possibles, suivant le degré de compréhension qui nous intéresse et les applications pour lesquelles les revêtements sont conçus. Il reste certainement encore des particularités de ces revêtements à base de chrome et carbures de chrome élaborés par DLI-MOCVD qui peuvent être mises en avant. La principale dans notre cas a été d'essayer de comprendre la structure fine des revêtements, l'arrangement de la matière les constituant pour fournir par exemple des explications sur leur dureté beaucoup plus élevée que celle des revêtements déposés par d'autres techniques (cas de Cr_xC_y amorphe et $\text{Cr}(\text{S})$ cristallisé). La DRX, le Raman et le XPS ont joué un rôle primordial dans cette réflexion, étant couplées au MEB, EDS, MET, EPMA, DRXHT, RBS et AFM. Une caractérisation complète des revêtements Cr_xC_y non recyclés, Cr_xC_y recyclés, $\text{Cr}(\text{S})$ et $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$ a ainsi pu être proposée, mettant en exergue la formidable flexibilité du procédé DLI-MOCVD.

Des revêtements de carbures de chrome Cr_xC_y ont ainsi pu être déposés, amorphes ou cristallisés suivant la température de la chambre réacteur et la sursaturation du précurseur en phase gazeuse, à partir d'un mélange de précurseur organométallique de la famille des bis(arène)chrome (BBC ou BEBC) en solution dans un solvant (le toluène dans notre cas). La phase amorphe a été privilégiée grâce à sa microstructure lisse et dense qu'il est possible de faire croître en dessous de 500 °C. Ces revêtements carbures sont constitués d'une matrice de carbures de chrome amorphes $\alpha\text{-Cr}_x\text{C}_y$ de composition très proche de Cr_7C_3 avec un excès de C-libre. Ce dernier a majoritairement une structure graphitique turbostratique avec des domaines de cohérence nanométriques, le reste étant sous la forme de chaînes

Conclusions

de poly-acétylène pouvant border et interconnecter les plans de graphène. Des atomes de Cr seraient aussi intercalés entre ces plans de graphène, le tout formant un réseau désordonné 3D plus rigide qu'une structure purement graphitique. Les revêtements Cr_xC_y amorphes déposés avec une solution de précurseur et de solvant recyclés montrent des caractéristiques similaires malgré la concentration en précurseur bien plus faible dans la solution injectée : microstructure, réponse DRX, composition atomique et environnements chimiques. Finalement, la seule différence a été trouvée en Raman, pour laquelle les spectres des revêtements recyclés sont caractéristiques d'un désordre plus grand par rapport aux revêtement non recyclés.

L'ajout de thiophénol $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ à la solution de précurseur et de solvant (BEBC et toluène) a permis de déposer des revêtements de Cr cristallisé à 400 °C. Une compétition d'adsorption se met en place entre les molécules d'additifs et les ligands benzène, dont la décomposition se trouve drastiquement diminuée tout comme l'incorporation de C. Ces revêtements sont très légèrement pollués en soufre (moins de 1 % at. mesurés en microsonde). L'additif ajouté en faible quantité par rapport au BEBC (2 % mol.) se décompose en effet un peu lors du procédé. Il se trouve que les revêtements sont constitués de deux phases de Cr cristallisé qui ont pu être identifiées par DRX. La première, majoritaire, est stable et la seconde, minoritaire, est métastable. Cette phase métastable, stable jusqu'à 450 °C, constitue donc une signature du procédé DLI-MOCVD qui opère à seulement 400 °C. Une microstructuration du revêtement en multicouche a été appliquée afin de le rendre le plus dense possible dans le but de renforcer sa résistance à l'oxydation. Une monocouche à croissance colonnaire a ainsi été remplacée par un multicouche pour lequel chacune des monocouches le constituant est à croissance équiaxe. La porosité générée par les espaces inter-colonnes est évitée.

Des revêtements $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$ amorphes ont été déposés à 500 et 450 °C en dopant avec du silicium des carbures de chrome. Un précurseur organométallique contenant du silicium, le diphénylsilane, a été ajouté à la solution classique de précurseur et de solvant (BEBC et toluène) permettant de faire croître des revêtements de carbures de chrome. Le résultat est un revêtement $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$ amorphe contenant environ 2 % at. de Si, pour une solution injectée avec 15 % mol. de diphénylsilane par rapport au BEBC. Il n'était pas du tout trivial que le diphénylsilane se décompose, même partiellement et que du silicium puisse venir doper les revêtements à 500 et 450 °C. En effet, dans le cas où seul le diphénylsilane est injecté, dilué dans du toluène (sans BEBC), aucun revêtement n'est déposé à ces températures. Les revêtements $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$ sont assez similaires aux revêtements Cr_xC_y . Ils ont une microstructure dense et lisse, une réponse amorphe en DRX. Les seules différences ont été remarquées en DRXHT, avec le retard à la cristallisation jusqu'à 750 °C quand les revêtements non dopés cristallisent vers 580 °C, ce qui était l'effet recherché en ajoutant du silicium qui a la réputation d'amorphiser les revêtements. De plus, un siliciure de chrome, CrSi_2 , fait son apparition à 750 °C en plus de la phase Cr_7C_3 classique. Les analyses par XPS révèlent que le silicium incorporé dans le revêtement est lié au chrome, aussi sous la forme d'un siliciure de chrome. Ces revêtements présentent vis-à-vis de leur spectre Raman, de la même manière que les Cr_xC_y recyclés, un désordre de la matière plus grand.

La DLICVD laisse une grande latitude sur le choix des compositions, des microstructures ou encore des architectures, rarement possible sur d'autres procédés, tout en garantissant une qualité de revêtement et une conformité excellentes sur des substrats de géométrie complexe. De très nombreuses possibilités sont à explorer avec ce procédé pour venir fonctionnaliser le revêtement déposé suivant l'application visée. Des effets bénéfiques de couplage sont souvent recherchés avec le dopage par un autre élément ou composé, la structuration jusqu'à l'échelle nanométrique, pour que les revêtements ainsi élaborés dépassent les performances de chaque élément le constituant séparément.

C'est d'ailleurs justement en cernant de manière plus précise les applications convoitées pour ces revêtements que des tests spécifiques et plus pertinents pourront être mis en place, notamment au niveau des propriétés mécaniques. Il ressort de notre étude que les revêtements déposés par DLI-MOCVD à base de chrome et de carbures de chrome sont plus durs que les revêtements avec les mêmes compositions qui seraient déposés par des techniques concurrentes comme les bains électrolytiques ou des méthodes par PVD. Des duretés d'environ 23 GPa ont été mesurés pour Cr_xC_y amorphe et jusqu'à 29 GPa pour Cr_xC_y amorphe recyclé. Concernant le chrome métallique, la dureté des revêtements passe de 10 à 17 GPa grâce à la structuration en multicouche dense, ce qui est largement plus grand que ce que peuvent fournir les procédés électrochimiques (environ 10 GPa). Il a aussi été confirmé par des mesures de contraintes résiduelles que les revêtements les plus contraints étaient aussi ceux qui étaient les plus durs. C'est le mode de croissance du revêtement qui conditionne dans notre cas la présence de contraintes résiduelles. Pour tous les revêtements, les contraintes résiduelles mesurées sont en compression, ce qui est préférable pour un revêtement qui se veut être de protection. Il pourra en effet empêcher davantage la propagation de fissures et limiter l'endommagement. L'adhérence a pu être caractérisée par deux méthodes complémentaires, le scratch-test et un essai de flexion 3-points. Dans ces deux essais, les revêtements ont montré des signes d'une bonne adhérence avec le substrat et un comportement classique d'un revêtement dur. Enfin, la résistance des revêtements à l'usure abrasive à température ambiante et à chaud a pu être estimée lors d'essais en configuration pion/disque. Il en ressort un très bon comportement à 650 °C avec une baisse du coefficient de frottement de 0,6 à 0,3 sans que la dégradation du revêtement n'augmente, grâce à la formation en surface d'une couche d'oxyde de chrome lubrifiant le contact. Les revêtements à base de carbures de chrome Cr_xC_y recyclés et dopés au silicium $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$ n'ont pas été passés en tribologie par manque de temps pour élaborer des éprouvettes, spécifiques à l'essai. C'est d'autant plus dommage que ce sont ceux qui présentent des critères de durabilité (évalués par nanoindentation) les plus élevés parmi tous les autres revêtements élaborés à base de chrome. Il faudra envisager de les tester dans le cas d'applications où une forte résistance à l'usure abrasive est requise. Les caractérisations mécaniques sont tout de même plutôt complètes pour les revêtements en carbures de chrome amorphes, qui sont d'autre part les plus prometteurs dans le cas de leur application en tant que revêtement interne de gaine pour leur résistance à l'oxydation haute température.

La résistance à l'oxydation haute température des carbures de chrome amorphes non recyclés est en effet excellente dans le cas des tests relatifs à une hypothétique situation d'APRP. L'oxydation catastrophique à 1200 °C sous air sec peut être retardée de plus de deux heures pour une épaisseur de revêtement de seulement 10 μm et de plus d'une heure et demie sous air humide. Les tests CEA ont aussi montré que le revêtement protégeait de manière efficace le substrat en zircaloy-4 dès 2 μm d'épaisseur. Concernant les autres revêtements, $\text{Cr}(\text{S})$ et $\text{C}_x\text{Si}_z\text{C}_y$, aucun n'est aussi performant que les carbures de chrome amorphes, avantaagé par sa microstructure dense et son caractère amorphe. Le dopage au silicium de ces revêtements amorphes ne s'est pas révélé concluant pour sa résistance à l'oxydation, bien que sa cristallisation ait bien été repoussée vers de plus hautes températures (750 °C au lieu de 580 °C). Afin de compléter l'étude entreprise et de valoriser le recyclage de la solution de précurseur organométallique et de solvant, il faudra évaluer la résistance à l'oxydation des revêtements en carbures de chrome amorphes recyclés. L'intérêt des revêtements recyclés sera alors renforcé et le recyclage prendra tout son sens.

Dans l'optique d'une utilisation en centrale nucléaire en tant que revêtement interne de gaine, les problématiques très spécifiques liées au secteur nucléaire seront à étudier. Un test d'éclatement sur un tronçon de gaine revêtu de Cr_xC_y amorphe est déjà prévu au CEA, qui devrait nous fournir une première idée sur la compatibilité d'un tel revêtement pour cette application ainsi qu'une estimation de

Conclusions

l'oxydation en milieu réel. Des tests beaucoup plus poussés seront aussi à prévoir, ainsi que la vérification de plusieurs contraintes dictées par les conditions en centrales, comme l'absence d'hydrogène incorporé dans le substrat en zircaloy durant le procédé de dépôt, qui serait rédhibitoire (fragilisation à l'hydrogène du substrat). Plusieurs questions peuvent ainsi être soulevées. Est-ce que les propriétés des revêtements seront aussi intéressantes en milieu irradié ? Quelle est la transparence aux neutrons d'un tel revêtement ? Sa résistance à l'irradiation ?

Le travail de caractérisation assez large a finalement permis d'ouvrir le champ des applications potentielles pour les revêtements à base de chrome et de carbures de chrome déposés par DLI-MOCVD. La construction d'un réacteur pilote utilisant ce procédé atteste de notre volonté de développer ces revêtements pour d'autres secteurs comme l'aéronautique, l'automobile ou encore d'autres composants de centrales nucléaires, en proposant des solutions de revêtement sur des géométries différentes pour les substrats et des quantités traitées plus importantes. La valorisation autour de ces revêtements (propriété intellectuelle et collaborations) renforce notre projet.

Annexes

A. Spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS)

La bonne lecture et l'interprétation des spectres obtenus par cette technique n'est pas triviale car de nombreux effets sont à considérer. Premièrement, plus les particules rétrodiffusées viennent de la surface, plus leur énergie est grande. En effet, les particules rétrodiffusées dans le volume sont plus « atténuées ». Plus on se situe à droite des spectres, plus l'énergie (le nombre de canaux) est grand et plus on se trouve en surface (et donc moins en volume). L'habitude est de lire ces spectres de droite à gauche, c'est-à-dire de la surface vers le volume. Un schéma de principe sur la rétrodiffusion, détaillant les énergies des particules mises en jeu est montré en Figure Annexe-0-1 [210].

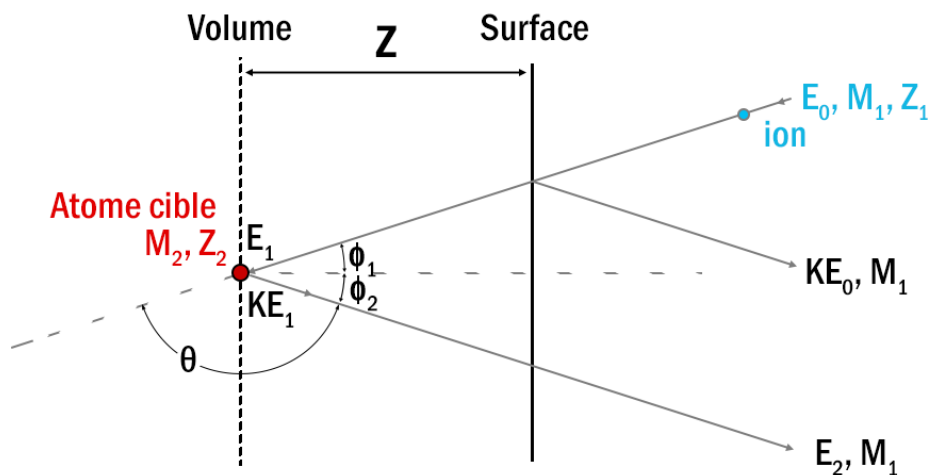


Figure Annexe-0-1 : Schéma de principe de la rétrodiffusion

Une particule du faisceau incident, d'énergie E_0 , de masse M_1 et de numéro atomique Z_1 est envoyée sur une cible constituée d'atomes de masse M_2 et de numéro atomique Z_2 , qui va rétrodiffuser. Cet atome cible étant dans le volume de l'échantillon, l'énergie de la particule du faisceau incident juste avant le phénomène de rétrodiffusion n'est plus E_0 , mais est atténuée jusqu'à une valeur E_1 définie par :

$$E_0 - E_1 = \int_0^{\frac{z}{\cos \varphi_1}} ds \left(\frac{dE}{ds} \right)_{in}$$

L'énergie de la particule juste après la rétrodiffusion est KE_1 avec K le facteur cinématique. En devant retraverser une fois de plus le volume de l'échantillon jusqu'à sa surface et enfin jusqu'au détecteur, la particule repend de l'énergie jusqu'à une valeur E_2 telle que :

$$KE_1 - E_2 = \int_0^{\frac{z}{\cos \varphi_2}} ds \left(\frac{dE}{ds} \right)_{out}$$

Dans ces deux formules, « in » et « out » font référence aux valeurs de dE/ds le long des chemins « entrants » et « sortants » de la Figure Annexe-0-1. Le paramètre s est défini comme dans la Figure Annexe-0-2. Il s'agit du paramètre d'impact.

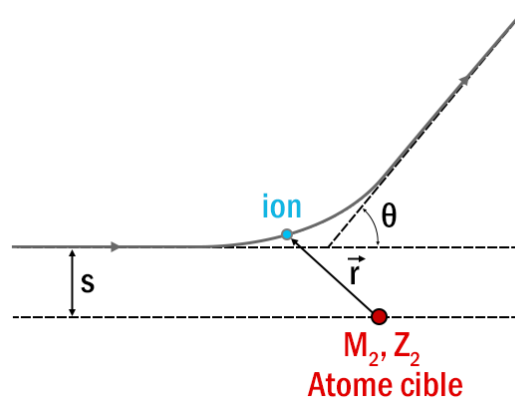


Figure Annexe-0-2 : Définition du paramètre d'impact s par rapport à la trajectoire des particules du faisceau incident

Un deuxième effet est à relier à la section efficace dont le phénomène de rétrodiffusion des particules est dépendant. Celle-ci est inversement proportionnelle au carré de l'énergie des particules du faisceau incident juste avant la rétrodiffusion, E_1 . Il se trouve que plus la rétrodiffusion a lieu à une grande profondeur z , plus l'énergie E_1 de la particule du faisceau juste avant la rétrodiffusion se trouve atténuée. L'effet sur la section efficace est inverse, elle se trouve augmentée grâce à cette perte énergétique des ions. C'est ce qui explique pourquoi la réponse d'un élément de concentration constante depuis la surface et dans tout le volume doit ressembler à un plateau de réponse uniforme et ascendant (ascendant vers l'origine).

La section efficace dépend aussi du carré du numéro atomique de l'élément détecté Z_2 . Les atomes les plus lourds auront un meilleur rendement de détection que les atomes les plus légers.

De cette analyse par RBS, plusieurs informations peuvent être déduites. Dans notre cas, disposant des épaisseurs (par MEB) et des compositions (par EPMA), la densité des revêtements déposés sera calculée à partir de la formule suivante :

$$\text{densité (en at.cm}^{-3}\text{)} = \frac{\text{épaisseur RBS (en } 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}\text{)}}{\text{épaisseur MEB (en nm)}}$$

Cette formule tient compte de l'épaisseur des couches trouvées par RBS. La densité y est exprimée en nombre d'atomes présents par unité de surface.

B. Scratch-test (adhérence)

La caractérisation des revêtements mous et durs est possible par des essais de rayure mais fait appel à des mécanismes de rupture et d'endommagement très différents. Nous nous contenterons dans ce travail de traiter le cas des revêtements durs, pour lesquels les phénomènes mis en jeu sont déjà assez complexes. Suivant les auteurs, un nombre important de ces modes de rupture peut être distingué (qui sont en fait des « sous-catégories ») [209, 211-215]. Néanmoins ils peuvent tous être classés suivant des catégories plus générales. Nous en distinguerons trois principales :

- Fissuration au sein du film : fissuration fragile en tension, ductile en tension, fissuration dite de « Hertz », fissuration dite « conforme » (dans le sens de déplacement de l'indenteur)... ;
- Décollement interfacial du revêtement : flambage (buckling), écaillage (spallation), formation de bourrelets (wedging), restauration (recovery) puis écaillage... ;
- Décollement non-interfacial du revêtement : écaillage au sein du revêtement ou du substrat.

Ces trois classes principales peuvent être reportées sur une carte (en Figure Annexe-0-3), suivant la dureté du substrat et celle du revêtement [214]. La zone de déformation plastique correspond à un revêtement trop « mou », qui ne nous concerne pas ici.

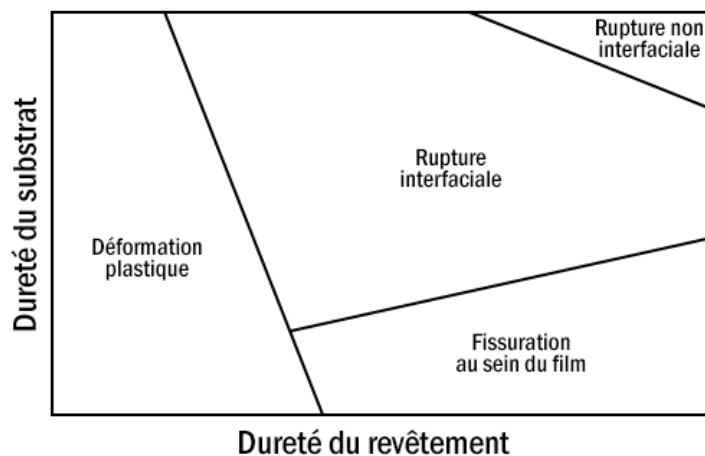


Figure Annexe-0-3 : Carte des modes de rupture suivant les duretés du substrat et du revêtement, d'après [214]

Parmi ces trois grandes classes, [213] distingue huit modes d'endommagement du revêtement lors d'un test de rayure, qui sont présentés en Figure Annexe-0-4 et en Figure Annexe-0-5, suivant qu'ils appartiennent à de la fissuration au sein du film ou du décollement interfacial du film.

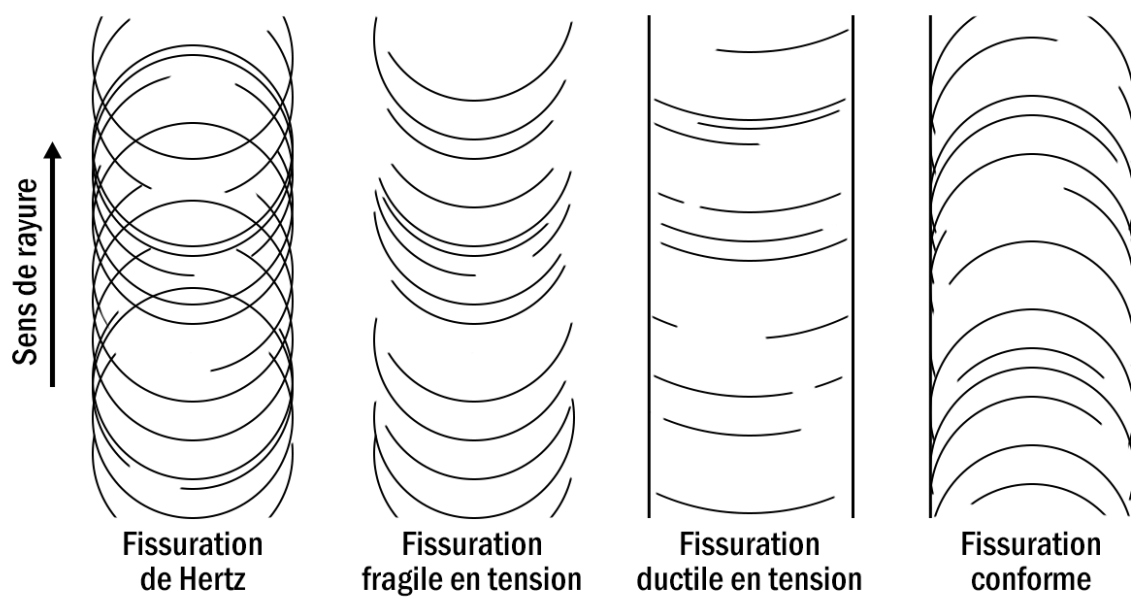


Figure Annexe-0-4 : Illustration des modes de rupture d'un revêtement dur par fissuration au sein du film après un test de rayure, d'après [213]

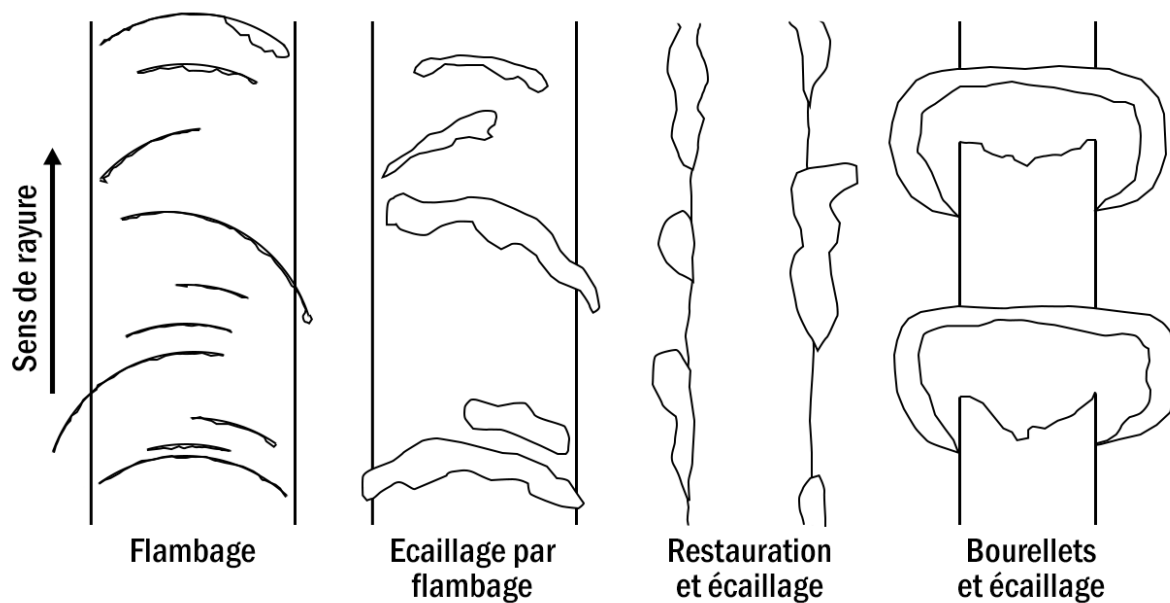


Figure Annexe-0-5 : Illustration des modes de rupture d'un revêtement dur par décollement interfacial du film après un test de rayure, d'après [213]

C. Modélisation macroscopique des phénomènes de transport réactif

Le logiciel de simulation CFD-ACE se base sur la mécanique des milieux continus pour simuler les phénomènes de transport mettant en jeu la conservation de l'énergie, de la quantité de mouvement et de la masse sujette à des réactions homogènes et hétérogènes.

1. Hypothèses générales

Quelques simplifications peuvent être faites a priori afin de réduire la complexité du problème. Généralement ces hypothèses ne limitent pas l'applicabilité du modèle pour l'espace opérationnel classique des réacteurs de CVD. La première est de supposer que le mélange gazeux est un milieu continu. Elle est valable lorsque le libre parcours moyen l des molécules est petit devant la longueur caractéristique du réacteur L . Ceci revient à énoncer que le nombre de Knudsen Kn est petit :

$$Kn = \frac{l}{L} < 0,01 \quad (1) \quad \text{avec :} \quad l = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_{coll}^2 n_V}}$$

Où :

- σ_{coll} est le diamètre de collision des molécules ;
- n_V est le nombre de molécules par unités de volume.

Généralement pour des pressions supérieures à 100 Pa et des dimensions de réacteur supérieures à 1 cm on peut utiliser l'approche continue.

La deuxième simplification concerne l'application de la loi des gaz parfaits pour le mélange gazeux.

La troisième suppose que l'écoulement est laminaire. En général, l'écoulement devient turbulent lorsque les nombres de Reynolds ou de Grashof deviennent grands. Pour les procédés classiques, cette hypothèse est justifiée.

La quatrième concerne l'absorption du rayonnement infrarouge par les gaz. Bien que certains gaz réactifs utilisés l'absorbent, ils sont souvent dilués ou la pression est suffisamment basse pour le négliger.

La cinquième et dernière hypothèse repose sur le fait que les variations de pression sur la température du gaz sont négligeables compte tenu des faibles nombres de Mach dans les réacteurs.

2. Equations générales

En tenant compte des hypothèses précédentes, l'écoulement dans le réacteur est décrit par les équations :

- De conservation de la masse (équation de continuité) :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot \rho \vec{v} \quad (2)$$

- De conservation de la quantité de mouvement, ou équation de Navier-Stokes :

$$\frac{\partial(\rho \vec{v})}{\partial t} = -\vec{\nabla}(\rho \vec{v} \otimes \vec{v}) + \vec{\nabla} \bar{\tau} - \vec{\nabla} P + \rho \vec{g} \quad (3)$$

Avec :

- ρ la masse volumique du mélange gazeux ;
- \vec{v} la vitesse du gaz ;
- \otimes le produit tensoriel ;
- $\bar{\tau}$ le tenseur des contraintes visqueuses ;
- P la pression ;
- \vec{g} l'accélération de la pesanteur.

Le membre de gauche de l'équation (3) correspond aux effets transitoires. Les premier et deuxième termes du membre de droite correspondent aux forces d'inertie et de viscosité. Les deux derniers termes correspondent aux forces de pression et de gravité. Pour les fluides Newtoniens le tenseur des contraintes visqueuses est $\bar{\tau}$:

$$\bar{\tau} = \mu(\vec{\nabla} \otimes \vec{v} + (\vec{\nabla} \otimes \vec{v})^t) - \frac{2}{3}\mu(\nabla \cdot \vec{v}).\bar{I} \quad (4)$$

Avec :

- μ la viscosité dynamique du gaz ;
- t en exposant indique qu'il s'agit de la transposée ;
- \bar{I} le tenseur unité.

Les propriétés ρ et μ dépendent de la température ; les équations (2) à (4) sont donc couplées à l'équation de conservation de l'énergie décrivant les transferts thermiques :

$$\begin{aligned} c_p \frac{\partial(\rho T)}{\partial t} = & -c_p \nabla \cdot (\rho \vec{v} T) + \nabla \cdot (-\lambda \vec{\nabla} T) + \nabla \cdot \left(RT \sum_{i=1}^N \frac{D_i^T}{M_i} \frac{\vec{\nabla} x_i}{x_i} \right) \\ & + \sum_{i=1}^N \frac{H_i}{M_i} \nabla \cdot \vec{J}_i - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^K H_i v_{ik} (R_k^g - R_{-k}^g) \end{aligned} \quad (5)$$

Avec :

- c_p la capacité calorifique par unité de masse ;
- T la température ;
- λ la conductivité thermique ;
- R la constante des gaz parfaits ;
- D_i^T le coefficient de thermo-diffusion de l'espèce i ;

- x_i la fraction molaire de l'espèce i ;
- M_i la masse molaire de l'espèce i ;
- H_i l'enthalpie molaire de l'espèce i ;
- \vec{J}_i le flux massique total de diffusion de l'espèce i ;
- ν_{ik} le coefficient stœchiométrique de l'espèce i dans la k -ième réaction ;
- R_k^g et R_{-k}^g les vitesses d'avancement de la réaction k dans le sens direct et inverse.

Les deux premiers termes du membre de gauche décrivent les transferts par convection et conduction dans le mélange gazeux. Le troisième terme représente l'effet Dufour qui est le flux thermique résultant des gradients de concentration. Le quatrième terme est le transfert de chaleur associé à l'interdiffusion des espèces chimiques. Ces deux derniers effets sont généralement négligeables dans la majorité des procédés étudiés. Le dernier terme qui représente l'énergie produite ou dissipée lors des réactions chimiques homogènes est souvent peu important en particulier lorsque les réactifs sont dilués ou lorsque les réactions chimiques homogènes sont négligeables.

Pour les équations (2) à (5), les propriétés du fluide λ , μ , ρ et c_p ne sont pas seulement fonction de la température mais aussi de la composition locale du mélange gazeux. Ces équations sont donc couplées aux équations de conservation de la masse de chaque espèce gazeuse i . Le transport des espèces du mélange gazeux résulte de la diffusion due à des gradients de concentration (type Fick), de température (type Soret) et de la convection due au champ de vitesse \vec{v} . La vitesse (massique) \vec{v} d'un mélange gazeux multi-constitué est définie par :

$$\vec{v} = \sum_{i=1}^N \omega_i \vec{v}_i \quad (6)$$

Et le vecteur de diffusion massique \vec{J}_i de l'espèce i par :

$$\vec{J}_i = \rho \omega_i (\vec{v}_i - \vec{v}) \quad i = 1 \text{ à } N \quad (7)$$

Où ω_i est la fraction massique de l'espèce i ($i = 1 \text{ à } N$) et \vec{v} la vitesse de l'espèce i . L'équation de conservation s'écrit alors :

$$\frac{\partial(\rho \omega_i)}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho \vec{v} \omega_i) - \nabla \cdot \vec{J}_i + M_i \sum_{k=1}^K \nu_{ik} (R_k^g - R_{-k}^g) \quad i = 1 \text{ à } N \quad (8)$$

Les deux premiers termes du membre de droite représentent les effets convectifs et diffusifs. Le dernier est la production ou la disparition des espèces gazeuses au cours de K réactions homogènes que l'on supposera réversibles. Le terme de diffusion \vec{J}_i est composé de deux termes :

$$\vec{J}_i = \vec{J}_i^c + \vec{J}_i^T \quad i = 1 \text{ à } N \quad (9)$$

Correspondant au transport dû à des gradients de concentration (\vec{J}_i^c) et de température (\vec{J}_i^T).

Le terme \vec{J}_i^C peut être décrit par une loi de type Fick généralisée :

$$\vec{J}_i^C = - \sum_{j=1}^N (\rho D_{ij}) \vec{\nabla} x_i \quad i = 1 \text{ à } N \quad (10)$$

Dans laquelle x_i est la fraction molaire de l'espèce i et les D_{ij} (avec $1 \leq i, j \leq N$) sont les coefficients de diffusion massique-molaire. Attention, on jongle ici entre les flux massiques et molaires, il convient de remarquer si le flux est accompagné d'une fraction molaire ou massique pour faire la différence. La façon d'écrire l'équation (10) ainsi que le calcul des coefficients de diffusion à partir de la théorie cinétique des gaz a fait l'objet de plusieurs travaux [216, 217]. Il est souvent possible de simplifier cette expression lorsque le mélange est binaire ($N=2$), alors le flux de diffusion est donné par la loi classique de Fick :

$$\vec{J}_1^C = -\vec{J}_2^C = -\rho D_{12} \vec{\nabla} \omega_1 = \rho D_{12} \vec{\nabla} \omega_2 \quad (11)$$

Avec D_{12} le coefficient de diffusion binaire. Lorsque le mélange est multi-constitué ($N > 2$) et les espèces réactives très diluées dans un gaz porteur, le flux de diffusion est décrit par une loi similaire :

$$\vec{J}_i^C = -\rho D_{im} \vec{\nabla} \omega_i \quad i = 1 \text{ à } N \quad (12)$$

Avec D_{im} le coefficient de diffusion de l'espèce i dans le mélange gazeux. Dans cette expression, les flux de diffusion croisés deviennent alors négligeables. Les D_{im} ($i = 1 \text{ à } N$) sont en fait les termes diagonaux de la matrice de diffusion définie dans l'équation (10) :

$$D_{im} = (1 - x_i) \left(\left[\sum_{j=1}^N \frac{x_j}{D_{ij}} \right]_{i \neq j} \right)^{-1} \quad i = 1 \text{ à } N \quad (13)$$

Cette description du flux \vec{J}_i^C est très sommaire. Il faut retenir que l'écriture de \vec{J}_i^C est dépendante de la façon de calculer les coefficients de diffusion. Il est important de noter que ce calcul est effectué dans la plupart des codes disponibles commercialement, nous y reviendrons par la suite.

Finalement, la description des flux de diffusion ordinaire est complétée par la loi des gaz parfaits :

$$\rho = \frac{PM}{RT} \quad (14) \quad \text{où : } M = \sum_{i=1}^N x_i M_i$$

Et par les contraintes :

$$\sum_{i=1}^N \omega_i = 1 \quad (15) \quad \text{et} \quad \sum_{i=1}^N \vec{J}_i = 0 \quad (16)$$

Le terme \vec{J}_i^T provient de la diffusion due à un gradient de température. Cet effet est généralement petit devant la diffusion ordinaire. Toutefois, dans les réacteurs à parois froides, lorsque des molécules très

lourdes (par exemple WF_6) sont diluées dans un gaz vecteur léger (par exemple H_2), la diffusion thermique provoque le mouvement des molécules lourdes dans les régions froides du réacteur alors que les molécules légères se concentrent dans les régions chaudes [218, 219].

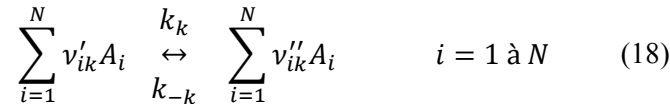
$$\vec{J}_i^T = -D_i^T \frac{\vec{\nabla}T}{T} \quad i = 1 \text{ à } N \quad (17)$$

Avec D_i^T le coefficient de thermodiffusion de l'espèce i .

3. Les réactions

3.1. Les réactions homogènes

On considère K réactions homogènes réversibles mettant en jeu N espèces gazeuses A_i :



Avec :

- A_i les différentes espèces gazeuses ;
- k_k et k_{-k} les constantes de vitesse directe et inverse de la k -ième réaction homogène ;
- ν'_{ik} et ν''_{ik} les coefficients stœchiométriques pour l'espèce A_i au cours de la réaction k .

La vitesse de production r_i (en $\text{kg.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$) de l'espèce A_i est alors :

$$r_i = M_i \sum_{k=1}^K \nu_{ik} R_k \quad i = 1 \text{ à } N \quad (19)$$

Avec :

$$\nu_{ik} = \nu''_{ik} - \nu'_{ik} \quad \text{et} \quad R_k = R_k^g - R_{-k}^g$$

La vitesse d'avancement R_k de la réaction est :

$$R_k = k_k \prod_{i=1}^N \left(x_i \frac{P}{RT}\right)^{\nu'_{ik}} - k_{-k} \prod_{i=1}^N \left(x_i \frac{P}{RT}\right)^{\nu''_{ik}} \quad (20)$$

La constante de vitesse directe k_k suit généralement une loi d'Arrhenius :

$$k_k = a_k T^{b_k} \exp\left(-\frac{E_k}{RT}\right) \quad (21)$$

Où le terme pré-exponentiel a_k , l'exposant b_k et l'énergie d'activation E_k sont spécifiés en tant que données.

La constante de vitesse inverse k_{-k} est liée à k_k par la constante d'équilibre K_{c_k} :

$$k_{-k} = \frac{k_k}{K_{c_k}} \quad (22)$$

Pour calculer la constante d'équilibre, il est nécessaire de connaître les données thermodynamiques. De nombreuses banques de données sont disponibles [220-226].

L'énergie de Gibbs molaire $G_i^\circ(T)$ de l'espèce i est une fonction de l'enthalpie standard molaire H_i° , de l'entropie standard molaire S_i° à $P^\circ = 10^5$ Pa et $T^\circ = 298,15$ K et des valeurs de la capacité calorifique molaire $C_{p,i}$:

$$G_i^\circ(T) = H_i^\circ - TS_i^\circ + \int_{T^\circ}^T C_{p,i}(T) dT - T \int_{T^\circ}^T \frac{C_{p,i}(T)}{T} dT \quad i = 1 \text{ à } N \quad (23)$$

La variation de l'énergie de Gibbs standard, $\Delta G_k^\circ(T)$, pour la réaction k est :

$$\Delta G_k^\circ(T) = \sum_{i=1}^N \nu_{ik} G_i^\circ(T) \quad (24)$$

La constante d'équilibre K_{c_k} est alors :

$$K_{c_k} = \left(\frac{P^\circ}{RT} \right)^{\sum_{i=1}^N \nu_{ik}} \exp \left(- \frac{\Delta G_k^\circ(T)}{RT} \right) \quad (25)$$

Et la constante inverse k_{-k} est :

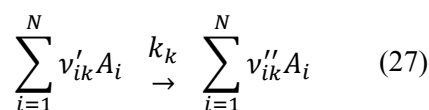
$$k_{-k} = \frac{k_k}{K_{c_k}} \left(\frac{RT}{P^\circ} \right)^{\sum_{i=1}^N \nu_{ik}} \exp \left(- \frac{\Delta G_k^\circ(T)}{RT} \right) \quad (26)$$

Les équations (18) à (26) permettent de décrire le terme source de l'équation (8).

Les constantes k_k et k_{-k} dépendent de la température mais aussi de la pression. Des lois autres que celle d'Arrhenius (équation (21)) doivent alors être mises en œuvre [227, 228].

3.2. Les réactions hétérogènes

Les surfaces solides sont le siège de K réactions hétérogènes, que nous allons supposer irréversibles, mettant en jeu N espèces A_i :



La vitesse de production s_i ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) de chaque espèce A_i est :

$$s_i = M_i \sum_{k=1}^K \nu_{ik} S_k \quad i = 1 \text{ à } N \quad (28)$$

Où S_k est la vitesse d'avancement de la réaction hétérogène k (dans le sens direct) :

$$S_k = k_k \prod_{i=1}^N [A_i]^{\nu_{ik}} \quad i = 1 \text{ à } N \quad (29)$$

Avec $[A_i]$ la concentration en espèce A_i , dont l'expression dépend si cette espèce est gazeuse, surfacique ou dans le bulk. Dans le cas d'une espèce gazeuse, c'est l'expression utilisée dans l'équation (20) dont on se sert. Si l'espèce est surfacique, sa concentration est facteur de la fraction et de la densité des sites surfaciques, ainsi que de leur taux d'occupation (une grosse molécule peut couvrir plus d'un site surfacique à la fois). Si l'espèce est de type bulk, alors c'est son activité qui est utilisée.

Le formalisme de CHEMKIN [227, 228] propose une systématisation de l'écriture des lois de la cinétique hétérogène adaptée au procédé CVD, qui peut passer par l'introduction d'un coefficient de collage qui reflète le taux de collision avec la surface fois la probabilité que cette collision entraîne une réaction. L'utilisation du coefficient de collage est vraiment pertinente pour des réactions avec un seul réactif en phase gazeuse. Il prend une valeur entre 0 et 1 comme toute probabilité.

La constante de vitesse directe k_k suit alors le formalisme suivant :

$$k_k = \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} T^{b_k} \exp\left(-\frac{E_k}{RT}\right) \quad (30)$$

4. Propriétés de mélange des gaz

Les propriétés de transport des espèces gazeuses sont généralement calculées par la théorie cinétique des gaz dilués, ce qui est le cas dans le procédé CVD [229]. Les données nécessaires sont les paramètres de Lennard-Jones des différents gaz (diamètre de collision et énergie caractéristique) et la capacité calorifique (voir la partie Données pour les valeurs choisies). Les paramètres de Lennard-Jones des réactifs non chromés ont été pris d'après la base de données Chemkin [230]. Pour les espèces chromées, ils ont été estimés en utilisant la théorie des groupes détaillée dans [231].

4.1. Viscosité

$$\mu_i = 2,6693 * 10^{-6} \frac{\sqrt{M_i}}{\sigma_i^2 \Omega_\mu} \quad i = 1 \text{ à } N \quad (31)$$

Avec :

- μ_i la viscosité dynamique de l'espèce i ;
- σ_i le diamètre de collision (Lennard-Jones) de l'espèce i ;
- Ω_μ l'intégrale de collision.

L'intégrale de collision Ω_μ est donnée par :

$$\Omega_\mu = \frac{1,16145}{T_{ad}^{0,14874}} + \frac{0,52487}{\exp(0,77320 * T_{ad})} + \frac{2,16178}{\exp(2,43787 * T_{ad})} \quad (32)$$

Où T_{ad} est la température adimensionnelle donnée par :

$$T_{ad} = \frac{k_B T}{\varepsilon} \quad (33)$$

Avec :

- k_B la constante de Boltzmann ;
- ε une énergie caractéristique.

Pour ramener le calcul de la viscosité à un mélange de N espèces, l'équation suivante est utilisée :

$$\mu = \sum_{i=1}^N \frac{x_i \mu_i}{\sum_{j=1}^N x_j \Phi_{ij}} \quad (34)$$

Avec :

- x_i et x_j les fractions molaires des espèces i et j ;
- Φ_{ij} une quantité adimensionnelle ;

Où Φ_{ij} est donnée par :

$$\Phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right)^{-\frac{1}{2}} * \left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{\frac{1}{2}} * \left(\frac{M_i}{M_j} \right)^{\frac{1}{4}} \right]^2 \quad i, j = 1 \text{ à } N \quad (35)$$

La viscosité ainsi définie est dépendante de la composition de la phase gazeuse et de sa température à tout instant.

4.2. Capacité calorifique

Elle est tabulée d'après le formalisme défini dans les années 70 par la NASA [183] à l'aide de coefficients $a_{n,i}$ (avec $n = 1$ à 5) pour chacune des N espèces i :

$$\frac{C_{p,i}(T)}{R} = a_{1,i} + a_{2,i}T + a_{3,i}T^2 + a_{4,i}T^3 + a_{5,i}T^4 \quad i = 1 \text{ à } N \quad (36)$$

Avec $C_{p,i}(T)$ la capacité spécifique de l'espèce i , donnée par :

$$C_p(T) = \sum_{i=1}^N \omega_i C_{p,i}(T) \quad (37)$$

Avec :

- $C_p(T)$ la chaleur spécifique du mélange des N espèces gazeuses ;
- ω_i la fraction massique de chaque espèce i .

4.3. Conductivité thermique

La conductivité thermique est évaluée par CFD-ACE suivant la méthode de la « mix kinetic theory » :

$$\lambda_i = \mu_i \frac{1,32 + 0,45R}{M_i} \quad i = 1 \text{ à } N \quad (38)$$

Avec λ_i la conductivité thermique de l'espèce i . La conductivité thermique λ du mélange s'exprime par :

$$\lambda = \sum_{i=1}^N \frac{x_i \lambda_i}{\sum_{j=1}^N x_j \Phi_{ij}} \quad (39)$$

Avec :

- x_i et x_j les fractions molaires des espèces i et j :
- Φ_{ij} la quantité adimensionnelle définie de la même manière que pour le calcul de la viscosité.

4.4. Coefficients de diffusion

On définit le coefficient de diffusion D_i de l'espèce i dans le mélange de la façon suivante :

$$D_i = \frac{1 - X_i}{\left[\sum_{j=1}^N \frac{X_j}{D_{ij}} \right]_{i \neq j}} \quad i = 1 \text{ à } N \quad (40)$$

Où le coefficient de diffusion inter-espèce D_{ij} est donné par :

$$D_{ij} = 1,8809 * 10^{-2} * \left(1,15 - 0,26468 * \left(\frac{M_i + M_j}{M_i M_j} \right)^{\frac{1}{2}} \right) * \frac{\sqrt{T^3 \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)}}{P \Omega_D \sigma_{ij}} \quad i, j = 1 \text{ à } N \quad (41)$$

Avec le diamètre de collision mixte σ_{ij} :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} * (\sigma_i + \sigma_j)$$

Et avec l'intégrale de collision Ω_D :

$$\Omega_D = \frac{1,06036}{T_{ad}^{0,15610}} + \frac{0,193}{\exp(0,47635 * T_{ad})} + \frac{1,03587}{\exp(1,52996 * T_{ad})} + \frac{1,76474}{\exp(3,89411 * T_{ad})} \quad (42)$$

5. Conditions aux limites

5.1. Parois

Généralement sur les parois non réactives :

$$\vec{v} = \vec{0} \quad (43)$$

Pour les parois isothermes et adiabatiques :

$$T = T_{paroi} \quad (44) \quad \text{et} \quad \vec{n} \cdot \vec{\nabla} T = 0 \quad (45)$$

Le flux total de matière normal à une paroi est nul dans le cas d'une paroi non réactive :

$$\vec{n} \cdot (\vec{J}_i^C + \vec{J}_i^T) = 0 \quad i = 1 \text{ à } N \quad (46)$$

Sur une paroi non réactive, la vitesse de production S_i de l'espèce i est égale au flux total normal :

$$\vec{n} \cdot (\rho \vec{v} x_i + \vec{J}_i^C + \vec{J}_i^T) = S_i \quad i = 1 \text{ à } N \quad (47)$$

La vitesse normale à la paroi vaut :

$$\vec{n} \cdot \vec{v} = \frac{1}{\rho} S_i \quad i = 1 \text{ à } N \quad (48)$$

Et la vitesse tangentielle :

$$\vec{n} \wedge \vec{v} = \vec{0} \quad (49)$$

5.2. Entrée

A l'entrée du réacteur, la vitesse et la température sont fixées. La vitesse v_e peut être aisément calculée à partir des débits volumiques Q_i (en $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) connus pour chacune des N espèces i , à $P^\circ = 10^5$ Pa et $T^\circ = 298,15$ K :

$$v_e = \frac{1}{A_e} \frac{P^\circ}{P_e} \frac{T_e}{T^\circ} \sum_{i=1}^N Q_i \quad (50)$$

Avec :

- A_e la section d'entrée ;
- T_e la température en entrée ;
- P_e la pression en entrée.

La vitesse normale à la section d'entrée vaut :

$$\vec{n} \cdot \vec{v} = v_e \quad (51)$$

Et la vitesse tangentielle :

$$\vec{n} \wedge \vec{v} = \vec{0} \quad (52)$$

Pour les fractions massiques des réactifs, on suppose généralement :

$$\omega_i = \frac{M_i Q_i}{\sum_{j=1}^N M_j Q_j} \quad i = 1 \text{ à } N \quad (53)$$

Et :

$$\vec{n} \cdot (\vec{J}_i^C + \vec{J}_i^T) = 0 \quad i = 1 \text{ à } N \quad (54)$$

Ceci reste valable tant que les concentrations d'entrée ne sont pas sensibles à ce qui se passe dans le réacteur.

5.3. Sortie

A la sortie du réacteur, les composantes normales des flux sont nulles :

$$\vec{n} \cdot \vec{J}_i^C = 0 \quad i = 1 \text{ à } N \quad (55)$$

$$\vec{n} \cdot \vec{J}_i^T = 0 \quad i = 1 \text{ à } N \quad (56)$$

$$\vec{n} \cdot (\vec{J}_i^C + \vec{J}_i^T) = 0 \quad i = 1 \text{ à } N \quad (57)$$

5.4. Conditions aux limites complexes

Il n'est pas toujours possible d'utiliser des conditions aux limites simples, en particulier pour la température. Les parois ne sont pas isothermes ou adiabatiques mais elles peuvent être chauffées par exemple par des lampes ou par induction et échanger de l'énergie entre elles.

Pour le chauffage par induction, l'équation de conservation de l'énergie contient un terme source Q_{th} provenant du champ magnétique. En supposant que le transfert de chaleur se fait principalement par convection et conduction en régime stationnaire l'équation (5) devient :

$$c_p \nabla \cdot (\rho \vec{v} T) = \nabla \cdot (\lambda \vec{\nabla} T) + Q_{th} \quad (58) \quad \text{et} \quad Q_{th} = \frac{1}{2S_m} \sigma_e \omega^2 \vec{A} \vec{A}^* \quad (59)$$

Avec :

- S_m : la surface d'échange ;
- σ_e la conductivité électrique des différents milieux solides ;
- ω la pulsation ;
- \vec{A} le potentiel vecteur du champ magnétique et \vec{A}^* son conjugué.

Des échanges thermiques avec l'extérieur peuvent également être modélisés. Il s'agit principalement de convection interfaciale et de rayonnement à l'ambiante à partir d'une paroi solide s :

$$q_{con} = -\vec{n} \cdot (\lambda \vec{\nabla} T)_s = h(T_s - T_\infty) \quad (60)$$

$$q_{rad} = -\vec{n} \cdot (\lambda \vec{\nabla} T)_s = \varepsilon_s \sigma (T_s^4 - T_\infty^4) \quad (61)$$

Avec :

- h le coefficient d'échange conducto-convectif (en $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$) ;
- ε_s l'émissivité du solide ;
- σ la constante de Stefan-Boltzmann (qui vaut $5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$) ;
- T_∞ qui est généralement prise égale à 300 K.

Le problème thermique se complique lorsque des échanges radiatifs ont lieu à l'intérieur du réacteur entre le substrat, les parois, les fenêtres... Les différentes parois sont alors divisées en N éléments surfaciques A_j^S suffisamment petits pour supposer qu'ils aient une température constante. Chaque élément j a sa propre émissivité. Si on considère que les différents matériaux sont des corps gris, le transfert radiatif vers l'élément j est :

$$q_{rad,j} = \frac{1}{A_j^S} \sum_{i=1}^N G_{ij} \varepsilon_{s,i} \sigma T_i^4 A_i^S - \varepsilon_j \sigma T_j^4 \quad j = 1 \text{ à } N \quad (62)$$

Où les G_{ij} sont les facteurs de Gebhart, dépendant des facteurs de forme et des coefficients d'absorption et de réflexion. Dans les codes commerciaux de nombreux raffinements sont souvent inclus, en particulier la prise en compte de corps semi-transparents.

D. Calcul des données manquantes pour la simulation

1. Calculs JANAF

La méthode JANAF décrite dans l'introduction des tables thermodynamiques NIST-JANAF [232] permet de calculer un certain nombre de paramètres thermodynamiques dont ceux qui nous intéressent : capacité calorifique, enthalpie de formation, entropie à 298 K, etc. Aucun élément de la littérature n'a en effet été trouvé pour obtenir directement ces valeurs, mis à part deux références faisant état de l'enthalpie de formation du BBC gaz à 298 K [167, 168]. Tous les autres paramètres manquent et seront donc à calculer. Pour chaque molécule, ces calculs se basent sur trois éléments :

- La structure moléculaire (c'est-à-dire les positions atomiques dans un repère cartésien) ;
- Le produit des trois principaux moments d'inertie de la molécule, I_1 , I_2 et I_3 ;
- Les fréquences et la dégénérescence des vibrations obtenues en infrarouge.

1.1. Structure moléculaire du bis(benzène)chrome

La structure du bis(benzène)chrome a longtemps été sujette à des rivalités entre une symétrie D_{6h} et D_{3d} . La symétrie D_{6h} correspond à un cycle benzène où toutes les liaisons C-C auraient la même longueur, alors que dans la symétrie D_{3d} , les liaisons C-C ont des longueurs qui alternent entre une plus courte et une plus longue. Voici un historique des différentes structures résolues :

1960 : Diffraction de rayons X à température ambiante [233] $\rightarrow D_{3d}$

1963 : Diffraction de rayons X à température ambiante [234] $\rightarrow D_{3d}$

1963 : Diffraction de rayons X à température ambiante [235] $\rightarrow D_{6h}$

1965 : Diffraction d'électrons [118] $\rightarrow D_{6h}$

1966 : Diffraction de rayons X à basse température (100 K) [236] $\rightarrow D_{6h}$

1967 : Spectroscopie infrarouge [237] $\rightarrow D_{3d}$

1968 : Spectroscopie infrarouge [238] $\rightarrow D_{6h}$

1969 : Diffraction de neutrons [239] $\rightarrow D_{3d}$

1969 : Mesures thermodynamiques [240] $\rightarrow D_{6h}$

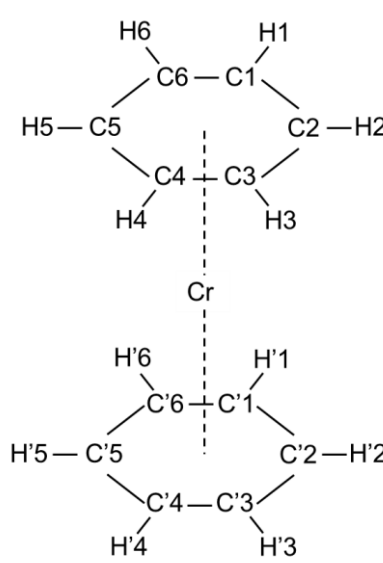
1970 : Calculs [241] à partir de spectroscopie infrarouge [237, 242] d'autres $\rightarrow D_{6h}$

1970 : Calculs [243] à partir de spectroscopie infrarouge [238] et Raman d'autres $\rightarrow D_{6h}$

Il se trouve qu'un consensus a finalement été trouvé pour affirmer que la molécule de bis(benzène)chrome possède une symétrie D_{6h} , donc a des liaisons C-C benzéniques qui sont toutes égales. Par ailleurs, les ligands benzènes sont légèrement « détendus » par rapport à des benzènes libres, avec une longueur de liaison C-C de $1,423 \text{ \AA} \pm 0,002 \text{ \AA}$ au lieu de $1,399 \text{ \AA} \pm 0,001 \text{ \AA}$ [244].

La longueur des liaisons interatomiques trouvées par [118] est présentée dans le Tableau Annexe-0-1. Elles ont permis le calcul des positions atomiques dans un repère cartésien centré sur l'atome de chrome, présentées dans le Tableau Annexe-0-2.

Tableau Annexe-0-1 : Distances interatomiques dans le bis(benzène)chrome d'après [118]



Atomes	Distance (Å)	Incertitude (Å)
C1 — C2	1,423	± 0,002
C1...C3	2,4647	
C1...C4	2,8460	
C1 — H1	1,090	± 0,005
C1...H2	2,1814	
C1...H3	3,4496	
C1...H4	3,9332	
Cr — C	2,150	± 0,002
Cr — H	2,935	± 0,04
C1...C1'	3,226	± 0,005

Tableau Annexe-0-2 : Coordonnées des atomes du bis(benzène)chrome d'après les distances données par [118]

Atome	Coordonnées		
	x (Å)	y (Å)	z (Å)
C1	1,423	0,000	1,613
C2	0,712	1,232	1,613
C3	-0,712	1,232	1,613
C4	-1,423	0,000	1,613
C5	-0,712	-1,232	1,613
C6	0,712	-1,232	1,613
H1	2,509	0,000	1,522
H2	1,255	2,173	1,522
H3	-1,255	2,173	1,522
H4	-2,509	0,000	1,522
H5	-1,255	-2,173	1,522
H6	1,255	-2,173	1,522
Cr	0,000	0,000	0,000
C1'	1,423	0,000	-1,613
C2'	0,712	1,232	-1,613
C3'	-0,712	1,232	-1,613
C4'	-1,423	0,000	-1,613
C5'	-0,712	-1,232	-1,613
C6'	0,712	-1,232	-1,613
H1'	2,509	0,000	-1,522
H2'	1,255	2,173	-1,522
H3'	-1,255	2,173	-1,522
H4'	-2,509	0,000	-1,522
H5'	-1,255	-2,173	-1,522
H6'	1,255	-2,173	-1,522

Enfin, grâce aux valeurs de positions, la représentation de la molécule a été possible. Comme déjà remarqué par [118], pour un ligand benzène, les atomes d'hydrogène ne sont pas sur le même plan que les atomes de carbone. La liaison C — H est de 5° hors du plan du cycle carboné, orienté vers l'atome central de chrome.

Une représentation de la molécule est visible en Figure Annexe-0-6, construite grâce aux positions calculées précédemment.

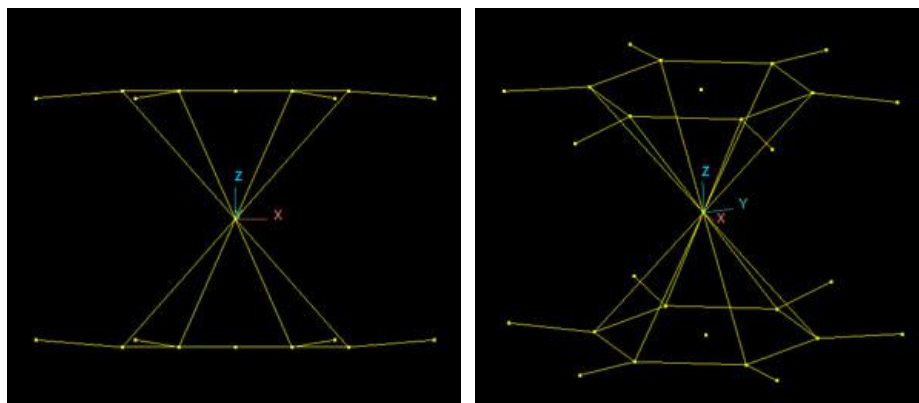


Figure Annexe-0-6 : Structure d'une molécule de bis(benzène)chrome, vues de profil et en perspective

1.2. Moments d'inertie du bis(benzène)chrome

Le produit des trois principaux moments d'inertie I_1 , I_2 et I_3 peut se calculer de la manière suivante [245] :

$$I_1 I_2 I_3 = \begin{vmatrix} A & -D & -E \\ -D & B & -F \\ -E & -F & C \end{vmatrix}$$

Avec :

$$\begin{aligned} M &= \sum_n m_n \\ A &= \sum_n m_n (y_n^2 + z_n^2) - \frac{1}{M} \left(\sum_n m_n y_n \right)^2 - \frac{1}{M} \left(\sum_n m_n z_n \right)^2 \\ B &= \sum_n m_n (x_n^2 + z_n^2) - \frac{1}{M} \left(\sum_n m_n x_n \right)^2 - \frac{1}{M} \left(\sum_n m_n z_n \right)^2 \\ C &= \sum_n m_n (x_n^2 + y_n^2) - \frac{1}{M} \left(\sum_n m_n x_n \right)^2 - \frac{1}{M} \left(\sum_n m_n y_n \right)^2 \\ D &= \sum_n m_n x_n y_n - \frac{1}{M} \left(\sum_n m_n x_n \right) \left(\sum_n m_n y_n \right) \\ E &= \sum_n m_n x_n z_n - \frac{1}{M} \left(\sum_n m_n x_n \right) \left(\sum_n m_n z_n \right) \\ F &= \sum_n m_n y_n z_n - \frac{1}{M} \left(\sum_n m_n y_n \right) \left(\sum_n m_n z_n \right) \end{aligned}$$

En prenant m_n la masse et x_n, y_n, z_n les coordonnées cartésiennes du $n^{\text{ième}}$ atome de la molécule concernée, ceci donne pour le bis(benzène)chrome $5,8055 \cdot 10^{-112} \text{ kg}^3 \text{ m}^6$.

1.3. Spectre infrarouge du bis(benzène)chrome : fréquences de vibrations

Encore une fois, ce sont les données de J. T. S. Andrews [240] qui ont été choisies pour le spectre infrarouge. Il se repose lui-même sur ses propres travaux et sur ceux de [242] et [246]. L'assignement des fréquences est présenté dans le Tableau Annexe-0-3.

Tableau Annexe-0-3 : Assignement des fréquences pour le bis(benzène)chrome d'après [240]

Symétrie benzène	Assignation fréquences benzène	Fréquences benzène (cm ⁻¹)	Symétrie BBC	Dégénérescence	Assignation fréquences BBC	Fréquences choisies pour BBC (cm ⁻¹)
A	1	995,4	A	1	1s	972
			A	1	1as	971
	2	3073	A	1	2s	3092
			A	1	2as	3037
A	3	1350	A	1	3s	1350
			A	1	3as	1350
B	4	707	B	1	4s	707
			B	1	4as	707
	5	990	B	1	5s	
			B	1	5as	950
E	6	608,0	E	2	6s	616
			E	2	6as	630
	7	3056	E	2	7s	3074
			E	2	7as	3056
	8	1596	E	2	8s	1620
			E	2	8as	1599
	9	1178	E	2	9s	1148
			E	2	9as	1178
E	10	846	E	2	10s	800
			E	2	10as	833
A	11	674,0	A	1	11s	794
			A	1	11as	796
B	12	1010	B	1	12s	1010
			B	1	12as	1010

	13	3057	B	1	13s	3057
			B	1	13as	3057
B	14	1309	B	1	14s	1309
			B	1	14as	1309
	15	1146	B	1	15s	1146
			B	1	15as	1146
E	16	398,6	E	2	16s	543
			E	2	16as	420
	17	967	E	2	17s	967
			E	2	17as	940
E	18	1037	E	2	18s	999
			E	2	18as	1002
	19	1482	E	2	19s	1426
			E	2	19as	1430
	20	3064	E	2	20s	3037
			E	2	20as	3047
			A	1	21	270
			A	1	22	(Torsion)
			A	1	23	459
			E	2	24	332
			E	2	25	490
			E	2	26	140

L'insertion de ces données dans une routine de calcul développée en VBA sous Excel à partir de la méthode JANAF [232] fournit les valeurs des paramètres qui nous intéressent.

2. Capacités calorifiques

2.1. Bis(benzène)chrome et mono(benzène)chrome gazeux

Les données obtenues avec la méthode JANAF sont ajustées pour être mises sous la forme suivante :

$$C_p(T) = a + bT + cT^2 + dT^{-2}, \text{ avec } C_p \text{ en J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

Cet ajustement est nécessaire pour le traitement des capacités calorifiques par la suite. Pour chaque espèce, deux gammes de température sont nécessaires pour assurer un bon ajustement des coefficients a , b , c et d . Les résultats obtenus par calcul (notés FEF) sont superposés à leur ajustement respectif en Figure Annexe-0-7. L'erreur relative entre les valeurs à ajuster et l'ajustement est aussi présentée.

Les valeurs de ces coefficients pour le bis(benzène)chrome (BBC) gaz sont :

- De 298,15 à 660 K : $a = -6,59\text{E}+01$, $b = 1,01\text{E}+00$, $c = -5,39\text{E}-04$ et $d = -4,41\text{E}+05$;
- De 660 à 1000 K : $a = 5,93\text{E}+01$, $b = 6,19\text{E}-01$, $c = -2,27\text{E}-04$ et $d = 0,00\text{E}+00$.

Les valeurs de ces coefficients pour le mono(benzène)chrome gaz (MBC) sont :

- De 298,15 à 770 K : $a = -6,30\text{E}+00$, $b = 4,55\text{E}-01$, $c = -2,19\text{E}-04$ et $d = -9,30\text{E}+05$;
- De 770 à 1000 K : $a = 2,49\text{E}+01$, $b = 3,44\text{E}-01$, $c = -1,31\text{E}-04$ et $d = 0,00\text{E}+00$.

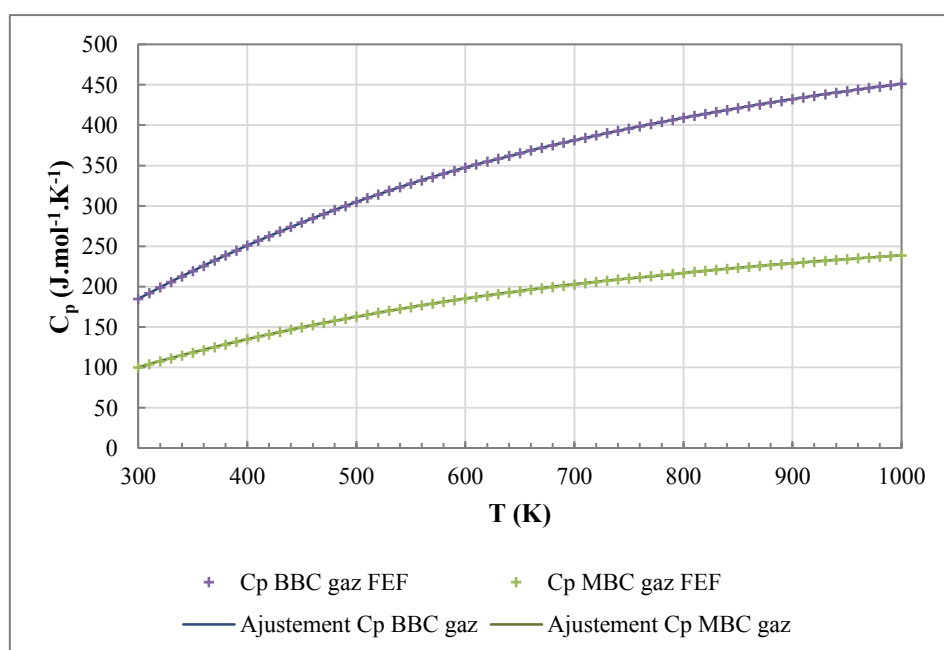


Figure Annexe-0-7 : Calcul et ajustement des capacités calorifiques du BBC et du MBC gazeux

Les erreurs relatives (après ajustement) ne dépassent pas 1 %.

2.2. Bis(benzène)chrome solide

Un seul jeu de données existe concernant la mesure de la capacité calorifique du bis(benzène)chrome solide [240], seulement, celui-ci ne concerne que la gamme de température allant de 5 à 350 K, or il nous faut aller jusqu'à 1000 K.

Comme [240], nous avons décidé, pour extrapoler la capacité calorifique du BBC solide $C_p^{(s)}$, de partir des valeurs de la capacité calorifique du BBC gazeux $C_p^{(g)}$ calculées dans la partie précédente. La différence entre les valeurs de $C_p^{(s)}$ et $C_p^{(g)}$ a été ajustée sur la gamme de température commune à la mesure expérimentale de $C_p^{(s)}$ et au calcul de $C_p^{(g)}$. Il se trouve qu'un ajustement linéaire donne un résultat plus satisfaisant qu'un ajustement polynomial de degré 2 qui diverge et ne suit pas la tendance de $C_p^{(g)}$. Cette différence est ensuite extrapolée pour être ajoutée à la valeur de $C_p^{(g)}$, ce qui donne $C_p^{(s)}$ sur la gamme complète de température.

Le résultat est présenté en Figure Annexe-0-8, avec la mesure expérimentale de $C_p^{(s)}$ du BBC (Cp BBC solide ANDREWS) allant de 5 à 350 K, le calcul de $C_p^{(g)}$ du BBC (Cp BBC gaz FEF), la différence entre ces deux courbes (Différence BBC (solide – gaz)), la construction de $C_p^{(s)}$ du BBC de 350 à 1000 K (Cp BBC solide Linéaire (Gaz + Diff)) avec son ajustement et enfin l'erreur relative entre cet ajustement et la valeur calculée de $C_p^{(s)}$ du BBC.

L'ajustement est de la même forme que précédemment :

$$C_p(T) = a + bT + cT^2 + dT^{-2}, \text{ avec } C_p \text{ en J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

Les valeurs de ces coefficients pour le bis(benzène)chrome solide sont :

- De 298,15 à 550 K : $a = -8,94\text{E}+01$, $b = 1,23\text{E}+00$, $c = -6,30\text{E}-04$ et $d = 2,80\text{E}+05$;
- De 550 à 1000 K : $a = 2,01\text{E}+02$, $b = 5,10\text{E}-01$, $c = -1,25\text{E}-04$ et $d = -1,42\text{E}+07$.

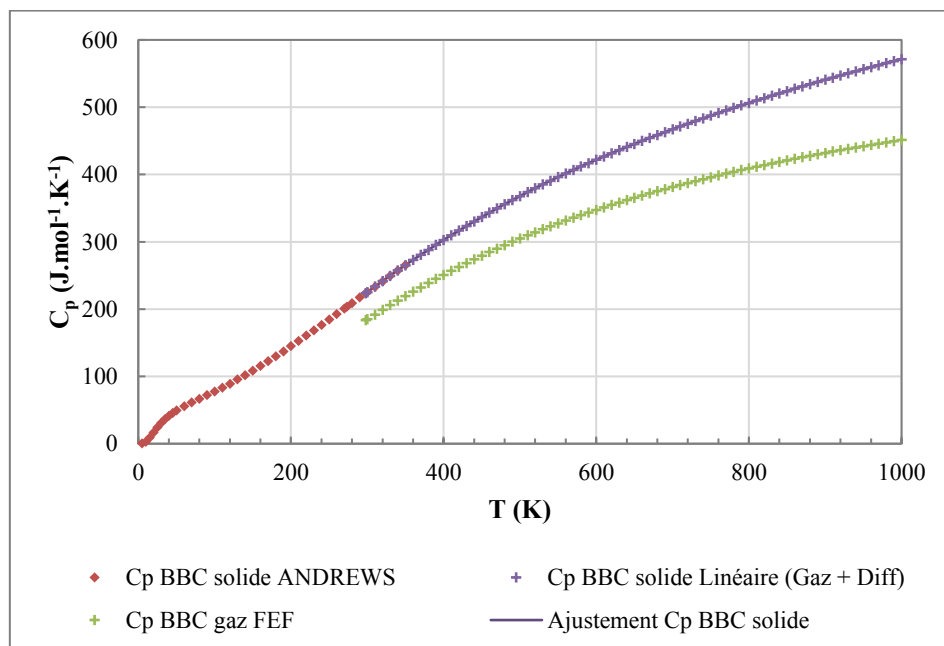


Figure Annexe-0-8 : Extrapolation de la capacité calorifique du BBC gazeux à partir des mesures expérimentales de [240]

Dans ce cas aussi, l'erreur relative avec l'ajustement est de moins de 1% et le changement de gamme de température peut se repérer à 550 K.

3. Enthalpies de formation

La détermination des enthalpies de formation du bis(benzène)chrome gazeux et solide va se faire en plusieurs étapes. Premièrement, l'analyse de différents travaux concernant des mesures de pression de vapeur saturante sur le bis(benzène)chrome permettront d'avoir une valeur fiable de l'enthalpie de sublimation du bis(benzène)chrome. Ensuite, grâce à des études calorimétriques, une valeur de l'enthalpie de formation du bis(benzène)chrome solide sera retenue. Finalement, l'enthalpie de formation du bis(benzène)chrome gazeux sera accessible.

Deux méthodes vont être employées pour déterminer l'enthalpie de sublimation, une première basée sur la seconde loi de la thermodynamique et une deuxième sur la troisième loi de la thermodynamique.

3.1. Enthalpie de sublimation du bis(benzène)chrome à 298 K : Méthode de la seconde loi

La méthode basée sur la deuxième loi de la thermodynamique s'appuie sur une mesure de pression de vapeur saturante. En partant de l'équation générale suivante pour une certaine réaction :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (1)$$

Avec ΔG° la variation de l'enthalpie standard de réaction et K_c la constante d'équilibre thermodynamique d'une réaction. On peut écrire aussi :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (2)$$

Avec ΔS° la variation de l'enthalpie libre (ou énergie de Gibbs) standard de réaction et ΔS° la variation de l'entropie standard de réaction.

D'où, en différenciant (2)/ T par rapport à T :

$$\frac{d(\Delta G^\circ/T)}{dT} = \frac{T \frac{d\Delta G^\circ}{dT} - \Delta G^\circ}{T^2} = \frac{-T\Delta S^\circ - \Delta G^\circ}{T^2} = -\frac{\Delta H^\circ}{T^2} \quad (3)$$

Enfin, en différenciant (1)/ T par rapport à T et en y substituant (3), on retrouve la loi de Van't Hoff :

$$\Delta H^\circ = RT^2 \frac{d(\ln K_c)}{dT} = -R \frac{d(\ln K_c)}{d\left(\frac{1}{T}\right)}$$

Il se trouve que dans notre cas, en considérant la réaction $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2 (\text{s}) \rightarrow \text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2 (\text{g})$, on peut écrire :

$$K_c = \frac{P_{BBC}^*}{a_c} \quad \text{et} \quad \Delta H_{\text{sub}}(T_{\text{moy}}) = -R \frac{d(\ln P_{BBC}^*)}{d\left(\frac{1}{T}\right)}$$

Avec a_c l'activité du solide qui vaut 1 et P_{BBC}^* la pression de vapeur saturante du bis(benzène)chrome. Donc, pour retrouver la valeur de l'enthalpie de sublimation du bis(benzène)chrome, à la température moyenne des mesures de pression de vapeur saturante, il suffit de calculer le coefficient directeur de la droite représentant $\ln(P_{BBC}^*)$ en fonction de $1/T$.

Trois références font état de mesures de pression de vapeur saturante concernant notre précurseur [240, 247, 248]. Les données nous permettent de calculer une enthalpie de sublimation à la température moyenne des mesures qui sont effectuées par chaque référence. Ensuite, il faut ramener cette enthalpie à 298 K par le biais d'un cycle thermodynamique :

- Passage du solide de 298 K à la température moyenne ;
- Sublimation à la température moyenne ;
- Passage du gaz de la température moyenne à 298 K.

Ce petit exercice nécessite néanmoins la connaissance des capacités calorifiques de chaque corps concerné, car ce cycle peut s'exprimer par :

$$\Delta H_{sub}(298\text{ K}) = \int_{298\text{ K}}^{T_{moy}} C_p^{(s)} dT + \Delta H_{sub}(T_{moy}) + \int_{T_{moy}}^{298\text{ K}} C_p^{(g)} dT$$

Ayant calculé ces deux capacités calorifiques pour le bis(benzène)chrome, l'enthalpie de sublimation peut être obtenue.

3.2. Enthalpie de sublimation du bis(benzène)chrome à 298 K : Méthode de la troisième loi

Considérons la réaction de sublimation du bis(benzène)chrome : $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2 (\text{s}) \rightarrow \text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2 (\text{g})$

Il est toujours possible d'écrire que :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Soit :

$$\Delta H^\circ = -RT \ln K + T\Delta S^\circ$$

$$\Delta H_{sub}(298\text{ K}) = -RT \ln P_{BBC} + T\Delta g_{ef}(T)$$

Avec :

$$\Delta g_{ef}(T) = g_{ef(g)}(T) - g_{ef(s)}(T)$$

Où :

$$g_{ef(s)}(T) = \frac{G^{\circ(s)}(T) - H_{298\text{ K}}^{\circ(s)}}{T} \quad \text{et} \quad g_{ef(g)}(T) = \frac{G^{\circ(g)}(T) - H_{298\text{ K}}^{\circ(g)}}{T}$$

Ces deux fonctions $g_{ef(s)}$ et $g_{ef(g)}$ sont les fonctions d'énergie libre de Gibbs. De même que les C_p , leurs valeurs sont calculées par la méthode JANAF. Les calculs de $\Delta H_{sub}(298\text{ K})$ sont effectués dans les mêmes gammes de température que pour les trois jeux de données expérimentales puis les valeurs sont

moyennées. La mesure de pression de vapeur saturante est aussi indispensable qu'avec la méthode de la 2nde loi.

3.3. Comparaison des enthalpies de sublimation du bis(benzène)chrome

Les résultats sont présentés dans le Tableau Annexe-0-4. Il apparaît que les valeurs les plus convaincantes qui concernent le jeu de données sur la pression de vapeur saturante sont celles de Andrews et al [240]. En effet, c'est avec ces valeurs que l'erreur est minimisée entre les résultats obtenus par la méthode de la seconde loi et ceux de la troisième loi. Un calcul a aussi été réalisé en combinant les trois jeux de données disponibles, mais la dispersion des mesures est mauvaise, malgré le bon accord entre les résultats obtenus avec les deux méthodes de calcul. Ce sont les jeux de données de Cordes et Schreiner [247] ainsi que de Fischer et Schreiner [248] qui posent problème, reposant sur trop peu de valeurs et étant dans une plage de température restreinte, comme montré en Figure Annexe-0-9.

Tableau Annexe-0-4 : Comparaison des valeurs d'enthalpie de sublimation du BBC gazeux obtenues par la 2^{ème} et 3^{ème} loi

Référence	$\Delta H_{\text{sub}}(298 \text{ K})$ (kJ.mol ⁻¹)			
	2 nd e loi (T_{moy})	T_{moy} (K)	2 nd e loi (298 K)	3 ^{ème} loi (298 K)
Andrews et al (1969) [240]	88,67	341,04	90,49	89,77
Cordes et Schreiner (1959) [247]	76,86	365,27	79,81	90,07
Fischer et Schreiner (1958) [248]	77,54	364,51	80,46	90,19
All data	86,51	349,04	88,69	89,94

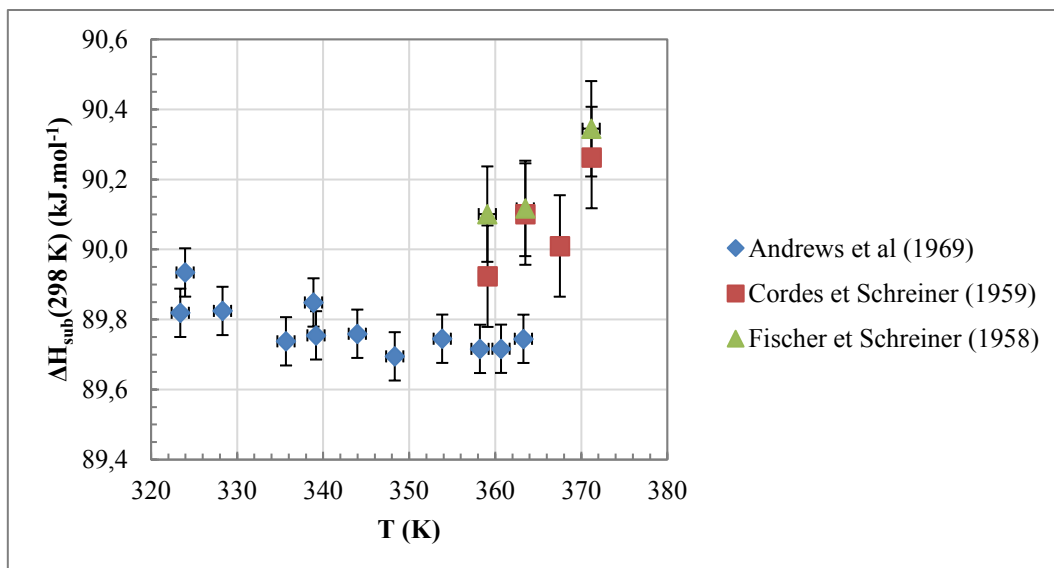


Figure Annexe-0-9 : Représentation des enthalpies de sublimation du BBC obtenues à l'aide la méthode de la 3^{ème} loi, écarts-type

C'est donc une valeur moyenne obtenue avec le jeu de données de Andrews et al [240] par la méthode de la seconde loi et de la troisième qui sera choisie pour l'enthalpie de vaporisation du bis(benzène)chrome à 298 K :

$$\Delta H_{sub}(298 K) = 90,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

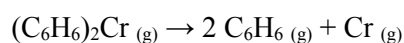
3.4. Enthalpies de formation du bis(benzène)chrome solide et gazeux à 298 K

Cinq références font état d'une mesure calorimétrique de l'enthalpie de formation du bis(benzène)chrome solide à 298 K [248-252]. La valeur de l'enthalpie de formation du bis(benzène)chrome gazeux est donc calculable :

$$\Delta H_f^{BBC(g)}(298 K) = \Delta H_f^{BBC(s)}(298 K) + \Delta H_{sub}(298 K)$$

Une valeur de l'enthalpie de formation du BBC gazeux de 286 kJ.mol⁻¹ obtenue par spectroscopie photo-ionique et photo-électronique par coïncidence (technique basée sur la spectroscopie de masse par photo-ionisation couplée à de la spectroscopie photo-électronique) sera comparée [168], ainsi qu'une deuxième calculée avec des mesures par spectrométrie de masse [167].

Afin de vérifier la pertinence de ces résultats, la valeur de l'enthalpie de formation du bis(benzène)chrome gazeux sera utilisée pour calculer l'énergie totale $E_t^{Cr-Benzène}$ des deux liaisons Cr-Benzène dans une molécule de bis(benzène)chrome, conformément à la réaction suivante :



Dont l'enthalpie de réaction est :

$$\Delta H_r = 2\Delta H_f^{Benzène(g)} + \Delta H_f^{Cr(g)} - \Delta H_f^{BBC(g)}$$

Les valeurs prises pour les enthalpies de formation à 298 K du benzène et du chrome gazeux sont celles fournies par les tables NIST-JANAF [232] ; c'est-à-dire :

$$\Delta H_f^{Benzène(g)} = 82,90 \text{ kJ.mol}^{-1} [253] \text{ et } \Delta H_f^{Cr(g)} = 397,48 \text{ kJ.mol}^{-1} [232]$$

Il convient de comparer cette valeur d'enthalpie de réaction, (calculable pour ces cinq références donnant les enthalpies de formation du bis(benzène)chrome solide) avec l'énergie totale des liaisons Cr-Bz dans BBC trouvées en général par spectrométrie de masse ou par calcul [49, 109, 119, 163, 164, 166, 250, 252]. Les valeurs de ΔH_r du Tableau Annexe-0-5 sont donc à comparer avec les valeurs de $E_t^{Cr-Benzène}$ du Tableau Annexe-0-6, sans oublier que tout ceci servira à déterminer quelle valeur choisir pour l'enthalpie de formation du bis(benzène)chrome gazeux et solide, à 298 K.

Tableau Annexe-0-5 : Comparaison des enthalpies de formation du BBC solide $\Delta H_f^{BBC(s)}$, calcul des enthalpies de formation du BBC gazeux $\Delta H_f^{BBC(g)}$ puis de l'enthalpie de réaction ΔH de dissociation du BBC en Cr et benzène

Références	$\Delta H_f^{BBC(s)}$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta H_f^{BBC(g)}$ (kJ.mol ⁻¹)	ΔH_r (kJ.mol ⁻¹)
Fischer E.O. et al (1958) [248]	213,38	303,51	259,77
Fischer A.K. et al (1959) [249]	87,86	177,99	385,29
Fischer E.O. et al (1961) [251]	209,20	299,33	263,95
Tel'noi et al (1972) [252]	148,11	238,24	325,04
Connor et al (1973) [250]	138,07	228,20	335,08
Meyer et al (1995) [167]	-	281	282
Li et Baer (2002) [168]	-	286	277

Tableau Annexe-0-6 : Energie totale des liaisons Cr-Benzène dans le BBC

Références	E_t^{Cr-Bz} (kJ.mol ⁻¹)
Pignataro et al (1967) [166]	338,90
Devyatykh et al (1969) [163]	328,05
Connor et al (1973) [250]	326,35
Tel'noi et al (1972) [252]	336,39
Sahnoun et Mijoule (2001) [164]	328,02
Rayon et Frenking (2003) [49]	256,89
Bui et al (2013) [109]	282,00
Pederson et al (1992) [119]	328,02

Deux jeux de données se détachent du Tableau Annexe-0-5 pour ΔH_r , celui de Tel'noi et al [252] et Connor et al [250], avec ΔH_r d'environ 330 kJ.mol⁻¹ et un deuxième vers 270 kJ.mol⁻¹ reprenant les valeurs de [248, 251] et de [168].

De même, les valeurs de l'énergie totale E_t^{Cr-Bz} des liaisons Cr-Bz dans BBC peuvent être détachées en deux groupes. Le premier groupe contient six valeurs toutes autour de 330 kJ.mol⁻¹ [119, 163, 164, 166, 250, 252] alors que le deuxième est plus bas, vers 275 kJ.mol⁻¹ avec deux valeurs [49, 109].

Deux groupes de valeurs sont donc tout à fait cohérents entre eux, mais nous avons cependant choisi le premier, donnant une valeur moyenne de 330 kJ.mol⁻¹. Celui-ci comprend l'étude de Tel'noi et al [252] qui est très complète et reprend point par point toutes celles la précédant (soit Fischer E.O. [248, 251] et Fischer A.K. [249]). Elle comprend aussi les travaux de Connor et al [250] s'appuyant sur cette première et étant légèrement plus récente. Enfin, ces deux études donnent des valeurs en bon accord avec la valeur plus ancienne de Devyatykh et al [163] et celles plus récentes de Sahnoun [164] et Pederson [119]. Nous avons ainsi décidé de prendre des valeurs moyennes entre ces trois références pour les enthalpies de formation :

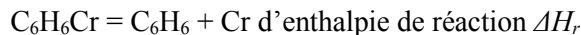
$$\Delta H_f^{BBC(s)}(298\text{ K}) = 143,09\text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^{BBC(g)}(298\text{ K}) = 233,22\text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$E_t^{Cr-Benzène}(298\text{ K}) = 330,06\text{ kJ.mol}^{-1}$$

3.5. Enthalpie de formation du mono(benzène)chrome gazeux à 298 K

Concernant le mono(benzène)chrome MBC, aucune donnée brute de la littérature n'est accessible pour obtenir son enthalpie de formation à 298 K, qu'il soit sous forme gazeuse ou solide. Il faut passer par la mesure de l'énergie de liaison Cr-Bz dans MBC, souvent étudiée par spectroscopie de masse :



La valeur calculée par [119] sera utilisée, soit 15,9 kcal.mol⁻¹ ou 66,5 kJ.mol⁻¹. En considérant la réaction ci-dessus, il vient :

$$\Delta H_f^{\text{MBC}(g)}(298 \text{ K}) = \Delta H_f^{\text{Benzène}(g)}(298 \text{ K}) + \Delta H_f^{\text{Cr}(g)}(298 \text{ K}) - \Delta H_r$$

D'où :

$$\Delta H_f^{\text{MBC}(g)}(298 \text{ K}) = 413,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

4. Entropies totales à 298 K

L'entropie totale S_t est la somme des contributions liées à la rotation, la rotation interne, la translation, la vibration. Cette valeur peut être calculée par la méthode JANAF pour le bis(benzène)chrome et le mono(benzène)chrome gazeux. La valeur donnée par Andrews et al [240] sera choisie pour le mono(benzène)chrome solide.

$$S_t^{\text{BBC}(g)}(298 \text{ K}) = 387,51 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$S_t^{\text{BBC}(s)}(298 \text{ K}) = 226,23 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \text{ [240]}$$

$$S_t^{\text{MBC}(g)}(298 \text{ K}) = 315,23 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

5. Mise en forme pour CFD-ACE

La méthode JANAF a fourni les valeurs des capacités calorifiques à pression constante sous la forme :

$$C_p(T) = a + bT + cT^2 + dT^{-2}, \text{ avec } C_p \text{ en J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

Or pour rappel, le formalisme utilisé par CFD-ACE est le suivant :

$$\frac{C_p(T)}{R} = a_1 + a_2T + a_3T^2 + a_4T^3 + a_5T^4 \quad (4)$$

$$\frac{H_m(T)}{RT} = a_1 + \frac{a_2}{2}T + \frac{a_3}{3}T^2 + \frac{a_4}{4}T^3 + \frac{a_5}{5}T^4 + \frac{a_6}{T} \quad (5)$$

$$\frac{S_t(T)}{R} = a_1 \ln(T) + a_2T + \frac{a_3}{2}T^2 + \frac{a_4}{3}T^3 + \frac{a_5}{4}T^4 + a_7 \quad (6)$$

En considérant R la constante des gaz parfaits égale à $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, les expressions $C_p(T)/R$, $H_m(T)/R$ et $S_i(T)/R$ sont sans dimension.

C'est aussi ce formalisme qui est employé par Chemkin [228], mais avec cette fois un ensemble $N+2$ de coefficients, pas uniquement sept. Il part du principe que les propriétés thermodynamiques à l'état standard sont thermiquement « parfaites » dans le sens où elles ne sont fonctions que de la température, ainsi que ces propriétés peuvent être mises sous la forme de polynômes incluant la capacité calorifique à pression constante. Les gaz sont aussi considérés comme parfaits, d'où :

$$\frac{C_p(T)}{R} = \sum_{n=1}^N a_n T^{n-1}$$

Puis, sachant que :

$$H_m(T) = \int_{298}^T C_p(T) dT + H_m(298 \text{ K})$$

Alors :

$$\frac{H_m(T)}{RT} = \sum_{n=1}^N \frac{a_n T^{n-1}}{n} + \frac{a_{N+1}}{T}$$

De la même manière avec l'entropie :

$$S_t(T) = \int_{298}^T \frac{C_p(T)}{T} dT + S_t(298 \text{ K})$$

Et :

$$\frac{S_t(T)}{R} = a_1 \ln(T) + \sum_{n=2}^N \frac{a_n T^{n-1}}{n-1} + a_{N+2}$$

En appliquant cette méthode au formalisme de CFD-ACE, il vient :

$$a_6 = \frac{\Delta H_f(298 \text{ K})}{R} \quad \text{et} \quad a_7 = \frac{S_t(298 \text{ K})}{R}$$

Un fit polynomial de degré 4 des valeurs obtenues par la méthode JANAF suffit à trouver les valeurs de a_1 , a_2 , a_3 , a_4 et a_5 . Pour les deux derniers paramètres a_6 et a_7 , pour la première gamme de température étudiée, il faut prendre l'enthalpie de formation de l'espèce considérée à 298 K et l'entropie totale de l'espèce considérée à 298 K. Pour la deuxième gamme de température, il faut « recoller » les courbes $H_m(T)/RT$ et $S_i(T)/R$ avec celles de la première gamme. Ces calculs sont faits pour le BBC gaz et le MBC gaz. Les coefficients obtenus sont présentés dans le Tableau Annexe-0-7. Une représentation des fonctions thermodynamiques $C_p(T)/R$, $H_m(T)/RT$ et $S_i(T)/R$ calculées avec ces coefficients est disponible en Figure Annexe-0-10. Ces fonctions sont souvent représentées car elles sont adimensionnées.

Tableau Annexe-0-7 : Coefficients a_n obtenus pour le BBC et le MBC gazeux, introduits dans le logiciel de simulation CFD-ACE

BBC gaz		MBC gaz	
298 à 660 K		298 à 770 K	
$a_1 = -1,207\text{E}+01$	$a_2 = 1,460\text{E}-01$	$a_1 = -8,291\text{E}+00$	$a_2 = 9,563\text{E}-02$
$a_3 = -1,248\text{E}-04$	$a_4 = 6,843\text{E}-08$	$a_3 = -1,177\text{E}-04$	$a_4 = 9,428\text{E}-08$
$a_5 = -2,999\text{E}-11$	$a_6 = 2,805\text{E}+04$	$a_5 = -3,716\text{E}-11$	$a_6 = 4,978\text{E}+04$
$a_7 = 4,661\text{E}+01$		$a_7 = 3,792\text{E}+01$	
660 à 1000 K		770 à 1000 K	
$a_1 = 7,133\text{E}+00$	$a_2 = 7,445\text{E}-02$	$a_1 = 2,995\text{E}+00$	$a_2 = 4,138\text{E}-02$
$a_3 = -2,730\text{E}-05$	$a_4 = 1,095\text{E}-17$	$a_3 = -1,576\text{E}-05$	$a_4 = -2,168\text{E}-19$
$a_5 = -6,776\text{E}-21$	$a_6 = 2,410\text{E}+04$	$a_5 = 0,000\text{E}+00$	$a_6 = 4,080\text{E}+04$
$a_7 = -4,700\text{E}+01$		$a_7 = -1,450\text{E}+01$	

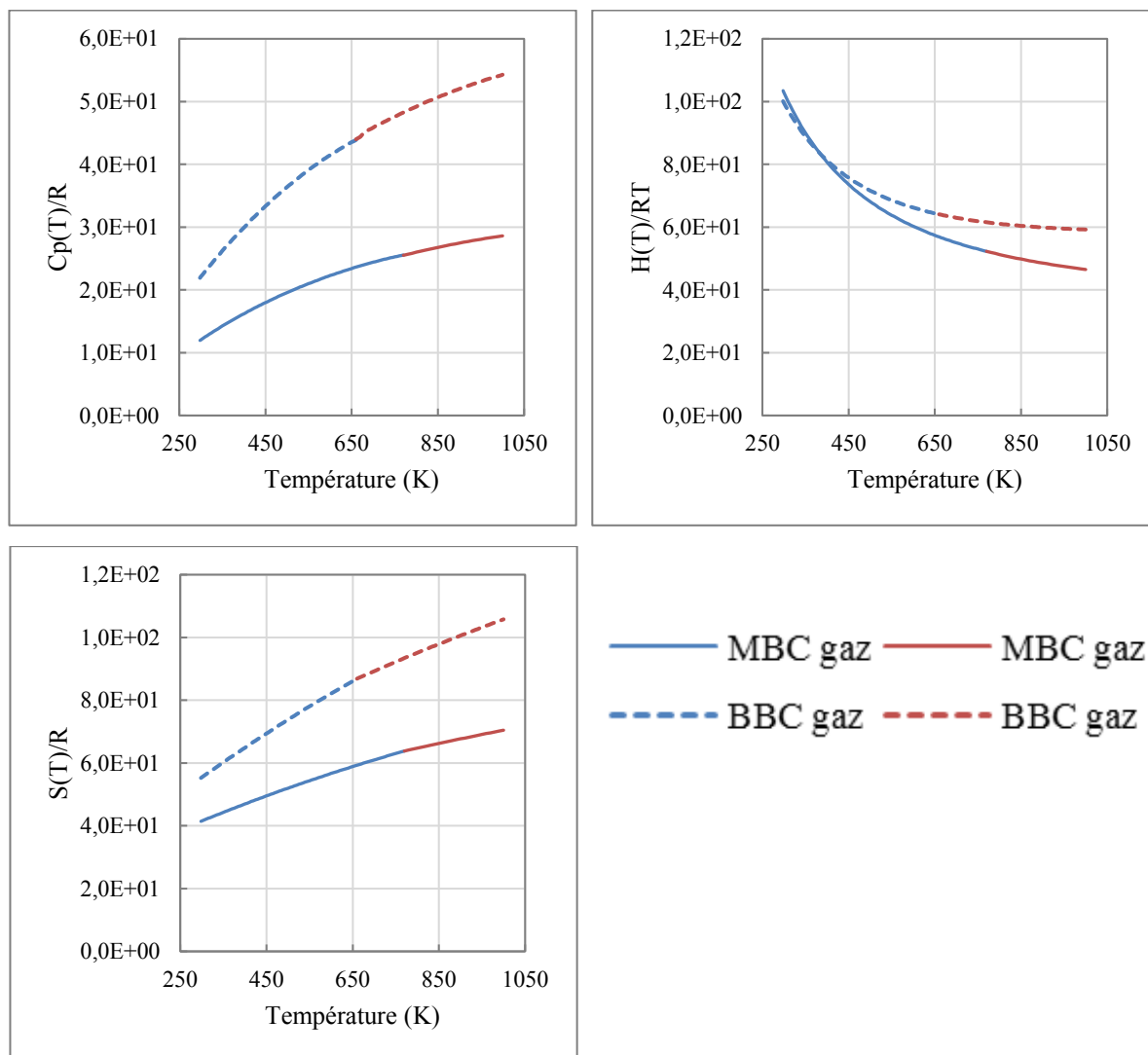


Figure Annexe-0-10 : Représentation des fonctions $C_p(T)/R$, $H_m(T)/RT$ et $S_i(T)/R$ pour le BBC et le MBC gazeux en fonction de la température T (sur deux gammes de température pour chaque espèce) à partir des coefficients a_n avec $i \in \llbracket 1; 7 \rrbracket$ calculés et introduits dans CFD-ACE

Données

Tableau 0-1 : Coefficients polynomiaux décrivant pour chaque molécule l'évolution avec la température de la capacité calorifique, de l'enthalpie de formation et de l'entropie totale (suivant les unités CFD : J, kmol et K)

Molécules		BBC	MBC	C ₆ H ₆	C ₂ H ₂
Limite basse (K)		298	298	300	300
Changement gamme (K)		660	770	1390	1000
Limite haute (K)		1000	1000	3000	5000
Coefficients gamme basse	a ₁	-1,207E+01	-8,291E+00	-5,487E+00	2,014E+00
	a ₂	1,460E-01	9,563E-02	6,305E-02	1,519E-02
	a ₃	-1,248E-04	-1,177E-04	-4,829E-05	-1,616E-05
	a ₄	6,843E+08	9,428E-08	1,890E-08	9,079E-09
	a ₅	-2,999E-11	-3,716E-11	-3,010E-12	-1,913E-12
	a ₆	2,805E+04	2,993E+04	9,100E+03	2,612E+04
	a ₇	4,661E+01	3,792E+01	4,507E+01	8,805E+00
Coefficients gamme haute	a ₁	7,133E+00	2,995E+00	1,387E+01	4,437E+00
	a ₂	7,445E-02	4,138E-02	1,742E-02	5,376E-03
	a ₃	-2,730E-05	-1,576E-05	-6,084E-06	-1,913E-06
	a ₄	1,095E-17	-2,168E-19	9,581E-10	3,286E-10
	a ₅	-6,776E-21	0,000E+00	-5,615E-14	-2,157E-14
	a ₆	2,411E+04	2,809E+04	2,600E+03	2,567E+04
	a ₇	-4,700E+01	-1,450E+01	-5,685E+01	-2,800E+00

Tableau 0-2 : Suite des coefficients polynomiaux décrivant pour chaque molécule l'évolution avec la température de la capacité calorifique, de l'enthalpie de formation et de l'entropie totale (suivant les unités CFD : J, kmol et K)

Molécules		H ₂	N ₂	C _(B)	Cr _(B)
Limite basse (K)		300	300	100	311,5
Changement gamme (K)		1000	1000	1000	1000
Limite haute (K)		5000	5000	5000	2130
Coefficients gamme basse	a ₁	3,298E+00	3,299E+00	-6,706E-01	4,598E+00
	a ₂	8,249E-04	1,408E-03	7,181E-03	-4,818E-03
	a ₃	-8,143E-07	-3,963E-06	-5,633E-06	5,841E-06
	a ₄	-9,475E-11	5,642E-09	2,142E-09	-2,070E-09
	a ₅	4,135E-13	-2,445E-12	-4,169E-13	2,821E-13
	a ₆	-1,013E+03	-1,021E+03	-7,339E+01	-1,315E+03
	a ₇	-3,294E+00	3,950E+00	2,602E+00	-2,245E+01
Coefficients gamme haute	a ₁	2,991E+00	2,927E+00	1,490E+00	1,829E+00
	a ₂	7,001E-04	1,488E-03	1,662E-03	4,196E-03
	a ₃	-5,634E-08	-5,685E-07	-6,687E-07	-2,827E-06
	a ₄	-9,232E-12	1,010E-10	1,291E-10	-9,160E-10
	a ₅	1,583E-15	-6,753E-15	-9,205E-15	1,552E-12
	a ₆	-8,350E+02	-9,228E+02	-7,074E+02	-7,055E+02
	a ₇	-1,355E+00	5,981E+00	-8,718E+00	-8,698E+00

Tableau 0-3 : Paramètres de Lennard-Jones des molécules impliquées dans le mécanisme cinétique développé

Molécules	BBC	MBC	C ₆ H ₆	C ₂ H ₂	C ₇ H ₈	H ₂	N ₂
Diamètre de collision (Å)	6,98	6,03	5,35	4,1	5,92	2,92	3,8
Potentiel de Lennard-Jones E/k _B (K)	519,2	462,4	412,3	209	410	38	71,4

Symboles

Sans mention contraire dans le texte, les unités employées sont celles données ici. La notation (-) signifie que la grandeur décrite est sans dimension ou alors qu'aucune unité ne s'applique.

Chapitre I : Revue bibliographique

f : Fréquence d'ouverture d'un injecteur (Hz)

t_f : Temps de fermeture d'un injecteur (s)

t_o : Temps d'ouverture d'un injecteur (s)

Chapitre II : Expérimental

A_{max} : Pendant un essai de nanoindentation, aire de l'indent en contact avec l'échantillon lorsque P_{max} est atteinte (m²)

A_s : Absorbance d'une solution liquide (-)

C : Concentration (mol.L⁻¹)

c_i : Coefficients de pondération sur la dureté de chaque couche i dans un multicouche

c_c et c_s : Coefficients de pondération sur la dureté de chaque couche dans un bicouche revêtement sur substrat (-)

E_0 et E_I : Energies (eV)

ϵ_m : Coefficient d'extinction molaire (L.mol⁻¹.m⁻¹)

H_V : Dureté Vickers (-)

$H_{V,i}$: Dureté Vickers d'une couche i d'un multicouche (-)

H_c : Dureté Vickers du revêtement (-)

H_s : Dureté Vickers du substrat(-)

H : Dureté calculée par la méthode d'Oliver et Pharr lors d'essais de nanoindentation (GPa)

K : Facteur cinématique (-)

L_c : Charge critique lors d'un essai de rayure (N)

l_c : Longueur de la cuve traversée par le faisceau (m)

M_1 et M_2 : Masses (kg)

μ : Coefficient de frottement (-)

P_{max} : Charge maximale atteinte dans un essai de nanoindentation (N)

p : Pénétration de l'indent lors d'un essai de dureté (m)

ϕ_1 et ϕ_2 : Angles caractérisant la trajectoire d'une particule lors d'une mesure par RBS (rad)

s : Paramètre d'impact (m)

t_c : Epaisseur du revêtement (m)

θ : Angle entre la source et l'axe vertical (orthogonal à la surface de l'échantillon à analyser) en diffraction des rayons X en mode 2θ , qui est le même que l'angle entre le détecteur et l'axe vertical (°)

Z_1 et Z_2 : Numéros atomiques (-)

Chapitre III : Dépôts à base de Cr par DLI-MOCVD

θ : Angle entre la source et l'axe vertical (orthogonal à la surface de l'échantillon à analyser) en diffraction des rayons X en mode 2θ , qui est le même que l'angle entre le détecteur et l'axe vertical (°)

Chapitre IV : Modélisation

A et a_k : Constantes pré-exponentielles respectivement dans les expressions de k et de k_k sous forme Arrhenius (en s^{-1} pour une réaction mono-moléculaire)

\vec{A} : Potentiel vecteur du champ magnétique et \vec{A}^* son conjugué ($Wb \cdot m^{-1}$)

A_e : Section d'entrée (m^2)

A_i : Espèces chimiques gazeuses (-)

a , b , c et d : Coefficients polynomiaux JANAF (-)

a_c : Activité chimique (ou simplement activité) d'une espèce chimique

a_n (et $a_{n,i}$) pour n allant de 1 à 7 : Coefficients polynomiaux NASA (d'une espèce i) (leur unité dépend de n : K^{1-n} pour n de 1 à 5, K pour $n = 6$ et sans dimension pour $n = 7$)

b_k : Exposant sur la température dans l'expression de k_k sous forme Arrhenius (-)

C_p (et $C_{p,i}$) : Capacité calorifique molaire (de l'espèce i) ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)

c_p : Capacité calorifique par unité de masse ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$)

D_{ij} : Coefficient de diffusion massique-molaire de l'espèce i dans j ($m^2 \cdot s^{-1}$)

D_{im} : Coefficient de diffusion de l'espèce i dans le mélange gazeux ($m^2 \cdot s^{-1}$)

D_i^T : Coefficient de thermo-diffusion de l'espèce i ($kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$)

E_a : Energie d'activation d'une réaction dans l'expression de k sous forme Arrhenius (en $J \cdot mol^{-1}$)

E_k : Energie d'activation dans l'expression de k_k sous forme Arrhenius ($J \cdot mol^{-1}$)

$E_t^{Cr-Benzène}$: Energie totale des deux liaisons chrome-benzène dans une molécule de BBC ($J \cdot mol^{-1}$)

ε : Energie caractéristique (J)

ε_s : Emissivité du solide (-)

G° (et G_i°) : Enthalpie libre, ou énergie de Gibbs, à l'état standard (de l'espèce i) (J)

ΔG° (et ΔG_k°) : Variation de l'enthalpie standard de réaction (pour la réaction k) ($J \cdot mol^{-1}$)

G_{ij} : Facteurs de Gebahrt (-)

\vec{g} : Vecteur accélération de la pesanteur, pris égal à $9,81 \text{ m} \cdot s^{-2}$

gef : Fonction d'énergie libre de Gibbs ($J \cdot K^{-1}$)

Symboles

H : Enthalpie (J)

H_m : Enthalpie molaire (J.mol⁻¹)

H_i (et H_i°) : Enthalpie molaire (et enthalpie molaire standard) de l'espèce i (J.mol⁻¹)

ΔH (et ΔH°) : Enthalpie de réaction (et enthalpie standard de réaction) (J.mol⁻¹)

ΔH_f : Enthalpie de formation (J.mol⁻¹)

ΔH_{sub} : Enthalpie de sublimation (J.mol⁻¹)

h : Coefficient d'échange conducto-convectif (W.m⁻².K⁻¹)

\bar{I} : Tenseur unité (-)

$I_1 I_2 I_3$: Produit des trois principaux moments d'inertie I_1 , I_2 et I_3 (en kg³.m⁶)

\vec{J}_i : Vecteur flux massique total de diffusion de l'espèce i (kg.m⁻².s⁻¹)

\vec{J}_i^C : Participation des gradients de concentration à \vec{J}_i , le flux massique total de diffusion de l'espèce i (kg.m⁻².s⁻¹)

\vec{J}_i^T : Participation des gradients de température à \vec{J}_i , le flux massique total de diffusion de l'espèce i (kg.m⁻².s⁻¹)

K_c (et K_{c_k}) : Constante d'équilibre thermodynamique d'une réaction (et d'une réaction k) (unité dépend de l'ordre de la réaction)

Kn : Nombre de Knudsen (-)

k : Constante de vitesse de réaction (unité dépend de l'ordre de la réaction)

k_B : Constante de Boltzmann, prise égale à 1,3806*10⁻²³ J.K⁻¹

k_k et k_{-k} : Constantes de vitesse directe et inverse d'une réaction homogène k (unité dépend de l'ordre de la réaction)

k_{SC} : Constante de vitesse d'une réaction hétérogène exprimée suivant la méthode du coefficient de collage SC (unité dépend de l'ordre de la réaction)

L : Longueur caractéristique du réacteur (m)

l : Libre parcours moyen (m)

λ : Conductivité thermique (W.m⁻¹.K⁻¹)

M (et M_i) : masse molaire (de l'espèce i) (kg.mol⁻¹)

m : Exposant de dépendance à la pression dans l'expression de la constante de vitesse de réaction k sous forme Arrhenius (-)

m_n : Masse d'un atome n (kg)

μ (et μ_i) : Viscosité dynamique (de l'espèce i) (Pa.s)

n : Exposant de dépendance à la température dans l'expression de la constante de vitesse de réaction k sous forme Arrhenius (-)

\vec{n} : Vecteur normal unitaire à la surface dont il est question (paroi en entrée, sortie...) (-)

n_V : Nombre de molécules par unités de volume (m⁻³)

v_{ik} : Coefficient stœchiométrique de l'espèce i dans la k -ième réaction homogène (-)

v'_{ik} et v''_{ik} : Coefficients stœchiométriques pour l'espèce A_i au cours de la réaction k homogène (-)

v'_{is} et v''_{is} : Coefficients stœchiométriques pour l'espèce A_i au cours de la réaction k hétérogène (-)

Ω_D : Intégrale de collision pour le calcul des coefficients de diffusion inter-espèce D_{ij} (-)

Ω_μ : Intégrale de collision pour le calcul de la viscosité dynamique (-)

ω : Pulsation (rad.s⁻¹)

ω_i : Fraction massique de l'espèce i (-)

P (et P_i) : Pression (et pression partielle d'une espèce i) (Pa)

P° : Pression standard, prise égale à 10^5 Pa (ou $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-2}$)

P_{atm} : Pression atmosphérique, prise égale à $1,01325 \cdot 10^5$ Pa

P_e : Pression d'entrée dans le réacteur (Pa)

Φ_{ij} : Quantité adimensionnelle servant au calcul de la viscosité dynamique μ (-)

Q_i : Débit volumique gazeux de l'espèce i ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$)

Q_{th} : Terme source (densité de puissance volumique) provenant du chauffage par induction (W.m^{-3})

R : Constante universelle des gaz parfaits, prise égale à $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

R_k : Vitesse d'avancement globale de la k -ième réaction homogène ($\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$)

R_k^g et R_{-k}^g : Vitesses d'avancement de la réaction k dans le sens direct et inverse ($\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$)

r_i : Vitesse de production de l'espèce A_i dans une réaction homogène ($\text{kg.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$)

ρ : Masse volumique (kg.m^{-3})

S (et S°) : Entropie (et entropie standard) (J.K^{-1})

ΔS° : Entropie standard de réaction ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

S_i° : Entropie standard de l'espèce i (J)

S_k : Vitesse d'avancement de la réaction hétérogène k ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)

S_m : Surface d'échange (m^2)

S_t : Entropie totale molaire ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

s_i : Vitesse de production de l'espèce i dans une réaction hétérogène ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)

σ_{coll} : Diamètre de collision d'une molécule (m)

σ_i : Diamètre de collision de l'espèce i (m)

σ_{ij} : Diamètre de collision mixte entre les espèces i et j (m)

σ_e : Conductivité électrique ($\Omega^{-1}.\text{m}^{-1}$)

σ : Constante de Stefan-Boltzmann, prise égale à $5,67 \cdot 10^8 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$

T : Température (K)

T° : Température de référence, prise égale à 298,15 K

T_{ad} : Température adimensionnelle (-)

T_e : Température d'entrée dans le réacteur (K)

T_{moy} : Température moyenne (K)

T_s : Température d'une paroi solide s (K)

T_{paroi} : Température sur une paroi (K)

T_∞ : Température à une distance considérée comme infinie du système considérée, généralement prise égale à 300 K

t : Temps (s)

$\bar{\tau}$: Tenseur des contraintes visqueuses (Pa)

\vec{v} : Vecteur vitesse du gaz (m.s^{-1})

v_e : Vitesse d'entrée dans le réacteur (m.s^{-1})

x_i : Fraction molaire de l'espèce i (-)

x_n, y_n et z_n : Coordonnées d'un atome n dans un repère cartésien (m)

Chapitre V : Oxydation

Rh : Humidité relative de l'air, mesurée à une température donnée (%)

θ : Angle entre la source et l'axe vertical (orthogonal à la surface de l'échantillon à analyser) en diffraction des rayons X en mode 2θ , qui est le même que l'angle entre le détecteur et l'axe vertical (°)

Chapitre VI : Propriétés mécaniques

a : Rayon de la surface de contact (m)

α : Constante empirique dans l'expression de K_c (-)

α_f : Coefficient de dilatation thermique du film (K^{-1})

α_s : Coefficient de dilatation thermique du substrat (K^{-1})

c : Dimension radiale de fissure (m)

E : Module d'Young (GPa)

E^* : Module équivalent défini dans la théorie du contact de Hertz (GPa)

E_1^* et E_2^* : Modules équivalents définis dans la théorie du contact de Hertz (GPa)

E_f : Module d'Young du film (GPa)

E_s : Module d'Young du substrat (GPa)

F : Force appliquée lors de l'essai de tribologie (N)

f : Fonction décrivant une courbe dont on veut calculer la courbure (-)

f' (et f'') : Dérivée première (et seconde) de la fonction f (-)

γ : Courbure (inverse du rayon de courbure) (m^{-1})

H : Dureté calculée par la méthode d'Oliver et Pharr lors d'essais de nanoindentation (GPa)

H_{VB} : Dureté Vickers estimée grâce au modèle de Buckle (-)

K_c : Ténacité ($MPa.m^{1/2}$)

L_{c1} , L_{c2} et L_{c3} : Charges critiques déterminées pendant un test de rayure (N)

μ : Coefficient de frottement (-)

ν_f : Coefficient de Poisson du film (-)

ν_s : Coefficient de Poisson du substrat (-)

P : Charge maximale d'indentation (N)

P_Y : Charge requise pour initier une déformation plastique (contact sphère dure avec solide plan) (N)

p : Profondeur de trace lors d'un essai de frottement (μm)

p_{max} et p_{moy} : Pressions maximale et moyenne de contact (MPa)

R (et R_0) : Rayon de courbure de l'éprouvette après (et avant) dépôt (m)

R_s : Rayon de la bille lors de l'essai de tribologie (m)

r : Rayon de la sphère dure dans le calcul de P_Y (m)

σ_{int} : Contrainte intrinsèque (GPa)

σ_{ext} : Contrainte extérieure (GPa)

$\sigma_{rés}$: Contrainte résiduelle (GPa)

σ_{th} : Contrainte thermique (GPa)

σ_x et σ_y : Contraintes (MPa)

T : Température (°C)

ΔT : Différence de température au moment de la mesure et du dépôt (°C)

t_s : Epaisseur du substrat (m)

t_f : Epaisseur du film (m)

τ : Contrainte de cisaillement (MPa)

τ_u : Taux d'usure mesuré lors d'un essai de tribologie ($\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)

θ : Angle entre la source et l'axe vertical (orthogonal à la surface de l'échantillon à analyser) en diffraction des rayons X en mode 2θ , qui est le même que l'angle entre le détecteur et l'axe vertical (°)

z : Profondeur (m)

Références

1. R.T.E. Réseau de Transport d'Electricité, *Bilan électrique 2014*.
2. Loi n° 2015-992 du 17 août 2015 relative à la transition énergétique pour la croissance verte, NOR : DEVX1413992L.
3. P. Baque, R. Darras, A. Lafon and H. Lories, *Protection du zirconium contre l'oxydation au moyen de revêtements métalliques*. Journal of Nuclear Materials, 1968. **25**(2): p. 166-171.
4. J.-C. Brachet, A. Billard, F. Schuster, M. Le Flem, I. Idarra-Trujillo, M. Le Saux and F. Lomello, *Gaines de combustible nucléaire, procédé de fabrication et utilisations contre l'oxydation/hydruration*. Brevet WO 2016/042261 A1, 24/06/2016.
5. M. Le Flem, C. Ducros and F. Sanchette, *Matériau multicouche résistant à l'oxydation en milieu nucléaire*. Brevet WO 2013/160587 A1, 31/10/2013.
6. D. Hertz, S. Audisio, F. Defoort and H. Idrissi, *Procédé de réalisation d'une couche d'isolation en oxyde de chrome entre les pastilles et la gaine d'un élément combustible nucléaire et élément combustible comportant une telle couche d'isolation*. Brevet EP 0 409 693 B1, 22/09/1993.
7. J.-P. Mardon, D. Charquet and J. Senevat, *Influence of composition and fabrication process on out-of-pile and in-pile properties of M5 alloy*. Zirconium in the Nuclear Industry : Twelfth International Symposium, 2000. **ASTM STP 1354**.
8. J. M. Tyler, *Automotive applications for chromium*. Metal Finishing, 1995. **93**(10): p. 11-14.
9. K. N. Stratford, P. K. Datta and C. G. Googan, *Coatings and surface treatment for corrosion and wear resistance*. 1984: Ellis Horwood Ltd.
10. H. Silman, G. Isserlis and A. F. Averill, *Protective and decorative coatings for metals*. 1978: Teddington : Finishing Publications.
11. S. Mitrović, M. Babić, D. Adamović, F. Živić, D. Džunić and M. Pantić, *Wear behaviour of hard Cr coatings for cold forming tools under dry sliding conditions*. Tribology in Industry, 2012. **34**(1): p. 44-48.
12. T. Drozda, C. Wick, J. T. Benedict, Veilleux; R. F., R. Bakerjian and Society of Manufacturing Engineers, *Tool and Manufacturing Engineers Handbook*. Vol. Plastic Part Manufacturing, Vol. 8. 1996: Society of Manufacturing; 4th edition.

13. J. R. Davis, *Tool Materials*. Asm Specialty Handbook. 1995: ASM International.
14. N. V. Mandich and D. L. Snyder, *Electrodeposition of chromium*, in *Modern Electroplating*. 2010, John Wiley & Sons, Inc. p. 205-248.
15. S. Hoshino, H. A. Laitinen and G. B. Hoflund, *The electrodeposition and properties of amorphous chromium films prepared from chromic acid solutions*. Journal of The Electrochemical Society, 1986. **133**(4): p. 681-685.
16. N. Imaz, M. Ostra, M. Vidal, J. A. Díez, M. Sarret and E. García-Lecina, *Corrosion behaviour of chromium coatings obtained by direct and reverse pulse plating electrodeposition in NaCl aqueous solution*. Corrosion Science, 2014. **78**(0): p. 251-259.
17. G. A. Lausmann, *Electrolytically deposited hardchrome*. Surface and Coatings Technology, 1996. **86–87, Part 2**(0): p. 814-820.
18. A. Liang, L. Ni, Q. Liu and J. Zhang, *Structure characterization and tribological properties of thick chromium coating electrodeposited from a Cr(III) electrolyte*. Surface and Coatings Technology, 2013. **218**(0): p. 23-29.
19. V. Protsenko, V. Gordiienko, T. Butyrina, E. Vasil'eva and F. Danilov, *Chromium electrodeposition from a trivalent chromium bath containing water-soluble polymer*. Turkish Journal of Chemistry, 2014. **38**(1): p. 50-55.
20. V. S. Protsenko, F. I. Danilov, V. O. Gordiienko, A. S. Baskevich and V. V. Artemchuk, *Improving hardness and tribological characteristics of nanocrystalline Cr–C films obtained from Cr(III) plating bath using pulsed electrodeposition*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2012. **31**(0): p. 281-283.
21. Z. Zeng, L. Wang, A. Liang and J. Zhang, *Tribological and electrochemical behavior of thick Cr–C alloy coatings electrodeposited in trivalent chromium bath as an alternative to conventional Cr coatings*. Electrochimica Acta, 2006. **52**(3): p. 1366-1373.
22. US Department of Health and Human Services, *Toxicological profile for chromium*. 2012.
23. K. H. Stern and D. R. Rolison, *Studies of chromium carbide electrodeposition in molten fluorides*. Journal of The Electrochemical Society, 1990. **137**(1): p. 178-183.
24. A. Cotarta, J. Bouteillon, J. C. Poignet, F. Vasiliu and V. Cotarta, *Preparation and characterization of chromium deposits obtained from molten salts using pulsed currents*. Journal of Applied Electrochemistry, 2001. **31**(9): p. 987-995.
25. S. Rossmagel, R. Powell and A. Ulman, *PVD for microelectronics: sputter deposition applied to semiconductor manufacturing (thin films)*. 1999: Academic Press.

Références

26. A. Aubert, R. Gillet, A. Gaucher and J. P. Terrat, *Hard chrome coatings deposited by physical vapour deposition*. Thin Solid Films, 1983. **108**(2): p. 165-172.
27. A. Paul, J. Lim, K. Choi and C. Lee, *Effects of deposition parameters on the properties of chromium carbide coatings deposited onto steel by sputtering*. Materials Science and Engineering: A, 2002. **332**(1-2): p. 123-128.
28. Y. L. Su, T. H. Liu, C. T. Su and T. P. Cho, *Effect of chromium content on the dry machining performance of magnetron sputtered CrxC coatings*. Materials Science and Engineering: A, 2004. **364**(1-2): p. 188-197.
29. J. Romero, E. Martinez, J. Esteve and A. Lousa, *Nanometric chromium nitride/chromium carbide multilayers by r.f. magnetron sputtering*. Surface and Coatings Technology, 2004. **180-181**(0): p. 335-340.
30. G. Cholvy, J. L. Derep and M. Gantois, *Characterization and wear resistance of coatings in the Cr-C-N ternary system deposited by physical vapour deposition*. Thin Solid Films, 1985. **126**(1-2): p. 51-60.
31. D. Y. Wang, K. W. Weng, C. L. Chang and W. Y. Ho, *Synthesis of Cr₃C₂ coatings for tribological applications*. Surface and Coatings Technology, 1999. **120-121**(0): p. 622-628.
32. J. Esteve, J. Romero, M. Gómez and A. Lousa, *Cathodic chromium carbide coatings for molding die applications*. Surface and Coatings Technology, 2004. **188-189**(0): p. 506-510.
33. F. Cosset, G. Contoux, A. Celerier and J. Machet, *Deposition of corrosion-resistant chromium and nitrogen-doped chromium coatings by cathodic magnetron sputtering*. Surface and Coatings Technology, 1996. **79**(1-3): p. 25-34.
34. M. Pakala and R. Y. Lin, *Reactive sputter deposition of chromium nitride coatings*. Surface and Coatings Technology, 1996. **81**(2-3): p. 233-239.
35. S. Komiya, S. Ono and N. Umezu, *Hardness and grain size relations for thick chromium films deposited by hallow cathode discharge*. Thin Solid Films, 1977. **45**(3): p. 473-479.
36. J. M. Guilemany, N. Espallargas, P. H. Suegama and A. V. Benedetti, *Comparative study of Cr₃C₂-NiCr coatings obtained by HVOF and hard chromium coatings*. Corrosion Science, 2006. **48**(10): p. 2998-3013.
37. J. A. Picas, A. Forn and G. Matthäus, *HVOF coatings as an alternative to hard chrome for pistons and valves*. Wear, 2006. **261**(5-6): p. 477-484.
38. R. Bianco and R. A. Rapp, *Pack cementation diffusion coatings*, in *Metallurgical and ceramic protective coatings*, K. Stern, Editor. 1996, Springer Netherlands. p. 236-260.

39. R. G. I. Leferink and W. M. M. Huijbregts, *Chromium diffusion coatings for the protection of low-alloy steel in a sulphidizing atmosphere*. Corrosion Science, 1993. **35**(5–8): p. 1235-1242.
40. V. A. Ravi, *Pack cementation coatings*, in *ASM Handbook: Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*, C. S.D. and J. Covino, B.S., Editors. 2003, ASM International. p. 763-771.
41. D. A. Edwards, R. M. Harker, M. F. Mahon and K. C. Molloy, *Aerosol-assisted chemical vapour deposition (AACVD) of silver films from triphenylphosphine adducts of silver beta-diketonates and beta-diketoimines, including the structure of [Ag(hfac)(PPh₃)]* Journal of Materials Chemistry, 1999. **9**(8): p. 1771-1780.
42. J. P. Senateur, R. Madar, F. Weiss, O. Thomas and A. Abrutis, *Procédé et dispositif d'introduction de précurseurs dans une enceinte de dépôt chimique en phase vapeur*. Brevet FR2707671, CNRS, 1993.
43. G. Boisselier, *Dépôt chimique en phase vapeur de carbures de chrome, de silicium et d'hafnium assisté par injection liquide pulsée* in Institut Carnot CIRIMAT. 2013, Thèse INP Toulouse.
44. N. Blasco, *Dépôt chimique en phase vapeur de carbure de chrome : comparaison entre l'injection liquide pulsée et la sublimation du précurseur moléculaire pour alimenter le réacteur de dépôt*. 2015.
45. F. Maury, S. Abisset, L. Pelletier, L. Lagarde, L. Gueroudji, C. Vahlas and A. Reynes, *Dépôt de Cr à basse température par MOCVD: inhibition de l'incorporation du carbone*. Annales de Chimie Science des Matériaux, 1998. **23**(5–6): p. 681-693.
46. L. Gueroudji, *Etude de l'incorporation du carbone dans les revêtements à base de chrome élaborés par MOCVD* in Laboratoire Matériaux en Couches Minces. 1996, Thèse INP Toulouse.
47. A. Douard, *Dépôt de carbures, nitrures et multicouches nanostructurées à base de chrome sous pression atmosphérique par dli-mocvd : nouveaux procédés et potentialités de ces revêtements métallurgiques* in Institut Carnot CIRIMAT. 2006, Thèse INP Toulouse.
48. I.S. Youn, D. Y. Kim, N. J. Singh, S. W. Park, J. Youn and K. S. Kim, *Intercalation of transition metals into stacked benzene rings: a model study of the intercalation of transition metals into bilayered graphene*. Journal of Chemical Theory and Computation, 2012. **8**: p. 99-105.
49. V. M. Rayón and G. Frenking, *Bis(benzene)chromium is a δ -bonded molecule and Ferrocene is a π -bonded molecule*. Organometallics, 2003. **22**(16): p. 3304-3308.
50. B. G. Gribov, *Super-pure materials from metal-organic compounds*. Russian Chemical Reviews (translated from Uspekhi Khimii), 1973. **42**(11): p. 893-903.

51. G. G. Devyatykh, V. A. Umilin, Yu. V. Zverev and I. A. Frolov, *Composition of impurities in bis-ethylbenzene chromium produced according to the Friedel-Crafts method*. Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science, 1969. **18**(2): p. 207-209.
52. V. D. Aleksandrov, *Vapor-phase deposition of coatings from bis-arene chromium compounds on aluminum alloys*. Metal Science and Heat Treatment, 2002. **44**(3-4): p. 160-162.
53. V. I. Yurshev, R. I. Mukatdarov and I. V. Yurshev, *Surface hardening of tools by depositing a pyrolytic chromium carbide coating*. Metal Science and Heat Treatment, 2015. **57**(1): p. 107-111.
54. V.S. Asirvatham and M. T. Ashby, *Synthesis of bis(η 6-alkylbenzene)molybdenum by arene metathesis*. Organometallics, 2001. **20**(8): p. 1687-1688.
55. F. Calderazzo, R. Invernizzi, F. Marchetti, F. Masi, A. Moalli, G. Pampaloni and L. Rocchi, *Gazz. Chim. Ital.*, 1993. **123**(53).
56. Y. Wang, Y. Zheng, X. Xu, E. Dubuisson, Q. Bao, J. Lu and K. P. Loh, *Electrochemical delamination of CVD-grown graphene film: Toward the recyclable use of copper catalyst*. ACS Nano, 2011. **5**(12): p. 9927-9933.
57. H. Liu, H. Hanyu, Y. Murakami, S. Kamiya and M. Saka, *Recycling technique for CVD diamond coated cutting tools*. Surface and Coatings Technology, 2001. **137**(2-3): p. 246-248.
58. Recycling International. *Japanese recycling process for ruthenium precursors*. 2010; Available from: <http://www.recyclinginternational.com/recycling-news/3464/research-and-legislation/japan/japanese-recycling-process-ruthenium-precursors>.
59. W. S. Rees, *Introduction*, in *CVD of Nonmetals*. 2007, Wiley-VCH Verlag GmbH. p. 1-35.
60. D. L. Plata, A. J. Hart, C. M. Reddy and P. M. Gschwend, *Early evaluation of potential environmental impacts of carbon nanotube synthesis by Chemical Vapor Deposition*. Environmental Science & Technology, 2009. **43**(21): p. 8367-8373.
61. F. X. Lu, W. Z. Tang, G. F. Zhong, T. B. Huang, J. M. Liu, G. H. Li, T. L. Lo, Y. G. Zhang, Z. L. Sun, S. M. Du, Q. Y. He and S. I. Wang, *Economical deposition of a large area of high quality diamond film by a high power DC arc plasma jet operating in a gas recycling mode*. Diamond and Related Materials, 2000. **9**(9-10): p. 1655-1659.
62. L. F. Hei, J. Liu, C. M. Li, J. H. Song, W. Z. Tang and F. X. Lu, *Fabrication and characterizations of large homoepitaxial single crystal diamond grown by DC arc plasma jet CVD*. Diamond and Related Materials, 2012. **30**: p. 77-84.

63. Poly Plant Project. *Off-Gas Recovery & Recycling*. 2010; Vent Gas Recovery and Recycle Process Technology Package]. Available from: <http://www.polyplantproject.com/offgasrecoveryrecycling.html>.
64. S. Noda, K. Hagiwara, O. Ichikawa, K. Tanabe, T. Yahiro, H. Ohkawa, T. Osawa and H. Komiyama. *Closed recycle CVD process for mass production of SOG-Si from MG-Si*. in *Photovoltaic Specialists Conference, 2002. Conference Record of the Twenty-Ninth IEEE*. 2002.
65. V. Revankar and S. Lahoti, *CVD-Siemens reactor process hydrogen recycle system*. Brevet 2015.
66. M. E. Collingham and R. L. Zollars, *Effect of recycling on the axial distribution of coating thickness in a Low Pressure CVD reactor*. Journal of The Electrochemical Society, 1989. **136**(3): p. 787-794.
67. K. F. Jensen and D. B. Graves, *Modeling and Analysis of Low Pressure CVD Reactors*. Journal of The Electrochemical Society, 1983. **130**(9): p. 1950-1957.
68. A. S. Luzin, V. B. Polikarpov, V. A. Dodonov and E. K. Klement, *Chromium films obtained by pyrolysis of bis(arene)chromium complexes in presence of sulfur-containing additives*. Zhurnal Prikladnoi Khimii, 1988. **61**(6): p. 1235-1239.
69. V. B. Polikarpov, A. S. Luzin, V. A. Dodonov and E. K. Klement, *Chromium films obtained by pyrolysis of chromium bisarene complexes in the presence of chlorinated hydrocarbons*. Izvestiya Akademii Nauk SSSR, 1983. **20**(11): p. 1839-1842.
70. K. Hankó, G. Vass and L. Szepes, *Arene-transition metal complexes as precursors of hard coatings prepared by the chemical vapour deposition technique*. Journal of Organometallic Chemistry, 1995. **492**(2): p. 235-239.
71. B. Bryskin, A. Kostylev, Y. Pokrovskiy and A. Lumpov, *Innovative processing technology of chromium carbide coating to apprise performance of piston rings*. SAE Int. J. of Mater. Manf., 2013. **6**(2): p. 131-134.
72. B. Bryskin, A. Kostylev, Y. Pokrovskiy and A. Lumpov, *CVD technology for preparing wear-resistant chromium carbide coatings of engine components*. SAE Int. J. of Mater. Manf., 2014. **7**(3): p. 630-632.
73. F. Schuster, F. Maury, J. F. Nowak and C. Bernard, *Characterization of chromium nitride and carbonitride coatings deposited at low temperature by organometallic chemical vapour deposition*. Surface and Coatings Technology, 1991. **46**(3): p. 275-288.
74. F. Schuster, F. Maury, N. Pébère, J. F. Nowak and C. Duret-Thual. *Corrosion behaviour of Cr-C-N coated stainless steels treated by OMCVD process*. in *Innovation and Technology Transfer*

- for Corrosion Control: Proceeding 11th International Corrosion Congress*. 1990. Florence: A.I.M.
75. F. Schuster, F. Maury and J. F. Nowak, *Influence of organochromium precursor chemistry on the microstructure of MOCVD chromium carbide coatings*. *Surface and Coatings Technology*, 1990. **43–44, Part 1(0)**: p. 185-198.
 76. F. Schuster, M. C. Schouler, C. Bernard, F. Maury, R. Moranco and J. F. Nowak. *Thermodynamic and experimental study of Cr-N-C MOCVD coating*. in *Chemical Vapor Deposition: Proceedings 11th International Conference on CVD*. 1990. The Electrochemical Society.
 77. F. Maury, D. Oquab, J. C. Manse, R. Moranco, J. F. Nowak and J. P. Gauthier, *Structural characterization of chromium carbide coatings deposited at low temperature by low pressure chemical vapour decomposition using dicumene chromium*. *Surface and Coatings Technology*, 1990. **41(1)**: p. 51-61.
 78. L. Gueroudji, F. Maury and C. Vahlas. *Control of the carbon content during organometallic chemical vapor deposition of chromium carbides*. in *Processing and fabrication of advanced materials IV*. 1996.
 79. C. Vahlas, F. Maury and L. Gueroudji, *A thermodynamic approach to the CVD of chromium and of chromium carbides starting from Cr(C₆H₆)₂*. *Chemical Vapor Deposition*, 1998. **4(2)**: p. 69-76.
 80. C. Vahlas, N. M. Hwang, L. Gueroudji and F. Maury, *Driving force for free-carbon incorporation in chromium carbide films processed by MOCVD*. *Chemical Vapor Deposition*, 1998. **4(3)**: p. 96-99.
 81. F. Maury, L. Gueroudji and C. Vahlas, *Selection of metalorganic precursors for MOCVD of metallurgical coatings: application to Cr-based coatings*. *Surface and Coatings Technology*, 1996. **86–87, Part 1(0)**: p. 316-324.
 82. F. Maury, F.-D. Duminica and F. Senocq. *Novel MOCVD process for the low temperature deposition of the chromium nitride phases*. in *CVD XV: Proceedings of the Fifteenth International Symposium on Chemical Vapor Deposition*. 2000. Pennington, NJ: The Electrochemical Society.
 83. F. Maury, A. Douard, S. Delclos, D. Samelor and C. Tendero, *Multilayer chromium based coatings grown by atmospheric pressure direct liquid injection CVD*. *Surface and Coatings Technology*, 2009. **204(6–7)**: p. 983-987.
 84. F. Maury, C. Vahlas, S. Abisset and L. Gueroudji, *Low temperature metallorganic Chemical Vapor Deposition routes to chromium metal thin films using bis(benzene)chromium*. *Journal of The Electrochemical Society*, 1999. **146(10)**: p. 3716-3723.

85. A. Douard, C. Bernard and F. Maury, *Thermodynamic simulation of atmospheric DLI-CVD processes for the growth of chromium-based hard coatings using bis(benzene)chromium as molecular source*. Surface and Coatings Technology, 2008. **203**(5–7): p. 516-520.
86. G. Boisselier, F. Maury and F. Schuster, *Growth of chromium carbide in a hot wall DLICVD reactor*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2011. **11**(9): p. 8289-8293.
87. F. Maury, *Organochromium precursors for low-temperature OMCVD of chromium-based coatings*. Applied Organometallic Chemistry, 1992. **6**(8): p. 619-626.
88. D. Oquab, *Application du procédé OM-CVD aux revêtements de céramiques sur acier : dépôts basse température de carbures de chrome à partir de bis(benzène)chrome* in Laboratoire Matériaux en Couches Minces. 1988, Thèse INP Toulouse.
89. F. Maury, D. Oquab, R. Morancho, J. F. Nowak and J. P. Gauthier. *Low temperature deposition of chromium carbide by LPCVD process using bis(arene)chromium as single source*. in *CVD: Proceedings of the Tenth International Conference on Chemical Vapor Deposition*. 1987. Honolulu: The Electrochemical Society, INC.
90. F. Maury and F. Ossola, *Evaluation of tetra-alkylchromium precursors for organometallic chemical vapor deposition II: Unusual low temperature chromium carbide deposition from $Cr[C(CH_3)_3]_4$* . Thin Solid Films, 1992. **219**(1–2): p. 24-29.
91. F. Maury and F. Ossola, *Evaluation of tetra-alkylchromium precursors for organometallic chemical vapour deposition I. films grown using $Cr[CH_2C(CH_3)_3]_4$* . Thin Solid Films, 1992. **207**(1–2): p. 82-89.
92. P. M. Blass, S. Akhter, C. M. Seymour, J. J. Lagowski and J. M. White, *The adsorption and decomposition of bis(benzene)chromium on Ni(100)*. Surface Science, 1989. **217**(1): p. 85-102.
93. W. C. Oliver and G. M. Pharr, *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*. Journal of Materials Research, 1992. **7**(06): p. 1564-1583.
94. A. Richardt and A.-M. Durand, *Généralités sur les couches dures*, in *Le vide : les couches minces - les couches dures* 1994. p. 392-394.
95. A. C. Liu and C. M. Friend, *The structure and reactivity of chemisorbed aromatics: Spectroscopic studies of benzene on Mo(110)*. The Journal of Chemical Physics, 1988. **89**(7): p. 4396-4405.
96. K. Nygren, M. Samuelsson, A. Flink, H. Ljungcrantz, Kassman R. Å. and U. Jansson, *Growth and characterization of chromium carbide films deposited by high rate reactive magnetron sputtering for electrical contact applications*. Surface and Coatings Technology, 2014. **260**: p. 326-334.

97. P. Delhaès and M. Monthieux, *Phases et matériaux carbonés*. 2010. Groupe Français d'Etude des Carbones.
98. T. N. Blanton and D. Majumdar, *Characterization of X-ray irradiated graphene oxide coatings using X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, and atomic force microscopy*. Powder Diffraction, 2013. **28**(02): p. 68-71.
99. T. N. Blanton and D. Majumdar, *X-ray diffraction characterization of polymer intercalated graphite oxide*. Powder Diffraction, 2012. **27**(02): p. 104-107.
100. A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez and A. R. Kortan, *Superconductivity at 18 K in potassium-doped C60*. Nature, 1991. **350**(6319): p. 600-601.
101. S. Rabii, J. Chomilier and G. Loupías, *Polarization of carbon electron-momentum density in lithium-graphite intercalation compounds*. Physical Review B, 1989. **40**(15): p. 10105-10110.
102. I. T. Belash, A. D. Bronnikov, O. V. Zharikov and A. V. Pal'nichenko, *Superconductivity of graphite intercalation compound with lithium C2Li*. Solid State Communications, 1989. **69**(9): p. 921-923.
103. I. T. Belash, A. D. Bronnikov, O. V. Zharikov and A. V. Palnichenko, *Effect of the metal concentration on the superconducting properties of lithium-, sodium- and potassium-containing graphite intercalation compounds*. Synthetic Metals, 1990. **36**(3): p. 283-302.
104. N. B. Hannay, T. H. Geballe, B. T. Matthias, K. Andres, P. Schmidt and D. MacNair, *Superconductivity in graphitic compounds*. Physical Review Letters, 1965. **14**(7): p. 225-226.
105. Y. Koike, H. Suematsu, K. Higuchi and S. Tanuma, *Superconductivity in graphite-alkali metal intercalation compounds*. Physica B+C, 1980. **99**(1): p. 503-508.
106. L. E. DeLong and P. C. Eklund, *Superconductivity at high pressures in graphite intercalation compounds*. Synthetic Metals, 1983. **5**(3): p. 291-300.
107. T. E. Weller, M. Ellerby, S. S. Saxena, R. P. Smith and N. T. Skipper, *Superconductivity in the intercalated graphite compounds C6Yb and C6Ca*. Nat Phys, 2005. **1**(1): p. 39-41.
108. D. D. L. Chung, *Graphite Intercalation Compounds*, in *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. 2016, Elsevier.
109. V. Q. Bui, H. M. Le, Y. Kawazoe and D. Nguyen-Manh, *Graphene-Cr-Graphene intercalation nanostructures: stability and magnetic properties from density functional theory investigations*. The Journal of Physical Chemistry C, 2013. **117**(7): p. 3605-3614.

110. K. Amine, A. Tressaud, P. Hagenmuller, H. Imoto, H. Touhara and T. Nakajima, *Optical determination of the charge transfer in graphite intercalation compounds with chromium and rhodium fluorides*. Materials Research Bulletin, 1990. **25**(10): p. 1219-1226.
111. J. Mittal, H. Konno and M. Inagaki, *Synthesis of graphite intercalation compounds with CrVI compounds using CrO₃ and HCl at room temperature*. Synthetic Metals, 1998. **96**(2): p. 103-108.
112. J. M. Skowroński, *The dilute intercalation compounds of graphite with chromium trioxide*. Carbon, 1986. **24**(2): p. 185-194.
113. K. Nakada and A. Ishii, *Migration of adatom adsorption on graphene using DFT calculation*. Solid State Communications, 2011. **151**(1): p. 13-16.
114. S. Sarkar, S. Niyogi, E. Bekyarova and R. C. Haddon, *Organometallic chemistry of extended periodic π -electron systems: hexahapto-chromium complexes of graphene and single-walled carbon nanotubes*. Chemical Science, 2011. **2**(7): p. 1326-1333.
115. E. Rezvani, T. Hallam, N. McEvoy, N. C. Berner and G. S. Duesberg, *Optimisation of copper catalyst by the addition of chromium for the chemical vapour deposition growth of monolayer graphene*. Carbon, 2015. **95**: p. 789-793.
116. S. Sarkar, H. Zhang, J.-W. Huang, F. Wang, E. Bekyarova, C. N. Lau and R. C. Haddon, *Organometallic hexahapto functionalization of single layer graphene as a route to high mobility graphene devices*. Advanced Materials, 2013. **25**(8): p. 1131-1136.
117. I. Kalinina, E. Bekyarova, S. Sarkar, F. Wang, M. E. Itkis, X. Tian, S. Niyogi, N. Jha and R. C. Haddon, *Hexahapto-metal complexes of single-walled carbon nanotubes*. Macromolecular Chemistry and Physics, 2012. **213**(10-11): p. 1001-1019.
118. A. Haaland, *The molecular structure of gaseous dibenzene chromium (C₆H₆)₂Cr*. Acta Chemica Scandinavica, 1965. **19**(1): p. 41-46.
119. M. R. Pederson, K. A. Jackson and L. L. Boyer, *Enhanced stabilization of C₆₀ crystals through doping*. Physical Review B, 1992. **45**(12): p. 6919-6922.
120. H. H. Kim, J. H. Kim, J. Y. Moon, H. S. Lee, J. J. Kim and Y. S. Chai, *High-temperature oxidation behavior of Zircaloy-4 and Zirloy in steam ambient*. Journal of Materials Science & Technology, 2010. **26**(9): p. 827-832.
121. H. C. Barshilia, N. Selvakumar, K. S. Rajam and A. Biswas, *Structure and optical properties of pulsed sputter deposited Cr_xO_y/Cr/Cr₂O₃ solar selective coatings*. Journal of Applied Physics, 2008. **103**(2): p. 023507.

122. M. N. Iliev, A. P. Litvinchuk, H. G. Lee, C. W. Chu, A. Barry and J. M. D. Coey, *Raman spectroscopy of ferromagnetic CrO₂*. Physical Review B, 1999. **60**(1): p. 33-36.
123. T. Yu, Z. X. Shen, J. He, W. X. Sun, S. H. Tang and J. Y. Lin, *Phase control of chromium oxide in selective microregions by laser annealing*. Journal of Applied Physics, 2003. **93**(7): p. 3951-3953.
124. C. G. Jin, X. M. Wu and L. J. Zhuge, *The structure and photoluminescence properties of Cr-doped SiC films*. Applied Surface Science, 2009. **255**(9): p. 4711-4715.
125. H.-T. Lin, P. K. Nayak, S.-C. Wang, S.-Y. Chang and J.-L. Huang, *Electron-energy loss spectroscopy and Raman studies of nanosized chromium carbide synthesized during carbothermal reduction process from precursor Cr(CO)₆*. Journal of the European Ceramic Society, 2011. **31**(14): p. 2481-2487.
126. S. A. Catledge, R. Vaid, P. Diggins, J. J. Weimer, M. Koopman and Y. K. Vohra, *Improved adhesion of ultra-hard carbon films on cobalt–chromium orthopaedic implant alloy*. Journal of materials science. Materials in medicine, 2011. **22**(2): p. 307-316.
127. C. Smit, R. A. C. M. M. van Swaaij, H. Donker, A. M. H. N. Petit, W. M. M. Kessels and M. C. M. van de Sanden, *Determining the material structure of microcrystalline silicon from Raman spectra*. Journal of Applied Physics, 2003. **94**(5): p. 3582-3588.
128. H. J. Trodahl, F. Budde, B. J. Ruck, S. Granville, A. Koo and A. Bittar, *Raman spectroscopy of nanocrystalline and amorphous GaN*. Journal of Applied Physics, 2005. **97**(8): p. 084309.
129. A. C. Ferrari and J. Robertson, *Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2004. **362**(1824): p. 2477-2512.
130. E. Garratt, S. AlFaify, T. Yoshitake, Y. Katamune, M. Bowden, M. Nandasiri, M. Ghantasala, D. C. Mancini, S. Thevuthasan and A. Kayani, *Effect of chromium underlayer on the properties of nano-crystalline diamond films*. Applied Physics Letters, 2013. **102**(1): p. 011913.
131. J. Schwan, S. Ulrich, V. Batori, H. Ehrhardt and S. R. P. Silva, *Raman spectroscopy on amorphous carbon films*. Journal of Applied Physics, 1996. **80**(1): p. 440-447.
132. F. Tuinstra and J. L. Koenig, *Raman spectrum of graphite*. The Journal of Chemical Physics, 1970. **53**(3): p. 1126-1130.
133. A. C. Ferrari and J. Robertson, *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*. Physical Review B, 2000. **61**(20): p. 14095-14107.

134. C. Castiglioni, F. Negri, M. Rigolio and G. Zerbi, *Raman activation in disordered graphites of the $A1'$ symmetry forbidden $k \neq 0$ phonon: The origin of the D line*. The Journal of Chemical Physics, 2001. **115**(8): p. 3769-3778.
135. P. K. Chu and L. Li, *Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films*. Materials Chemistry and Physics, 2006. **96**(2–3): p. 253-277.
136. Hideki Shirakawa, Takeo Ito and Sakuji Ikeda, *Raman scattering and electronic spectra of poly(acetylene)*. Polym J, 1973. **4**(4): p. 460-462.
137. A. C. Ferrari and J. Robertson, *Origin of the 1150 cm^{-1} Raman mode in nanocrystalline diamond*. Physical Review B, 2001. **63**(12): p. 121405.
138. C. He, L. Sun, C. Zhang and J. Zhong, *Two viable three-dimensional carbon semiconductors with an entirely sp^2 configuration*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013. **15**(2): p. 680-684.
139. M. Faryna, L. Lityńska, K. Haberko, Z. Pędzich and J. Babiaryz, *Particulate Composites of TZP-Chromium Oxide and TZP-Chromium Carbide; Microbeam Investigations*, in *Modern Developments and Applications in Microbeam Analysis*, G. Love, W.A.P. Nicholson, and A. Armigliato, Editors. 1998, Springer Vienna: Vienna. p. 83-86.
140. W. Lengauer and A. Eder, *Carbides: Transition metal solid-state chemistry*, in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. 2006, John Wiley & Sons, Ltd.
141. D. L. Perry, *Inorganic Compound Data*, in *Handbook of Inorganic Compounds, Second Edition*. 2011, CRC Press. p. 1-476.
142. H. O. Pierson, *6 - Carbides of group VI: Chromium, molybdenum, and tungsten carbides*, in *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides*. 1996, William Andrew Publishing: Westwood, NJ. p. 100-117.
143. L. Zhang, J. Cai, T. Zhang and F. Qi, *Kinetic modeling study of toluene pyrolysis at low pressure*. Combustion and Flame, 2010. **157**(9): p. 1686-1697.
144. S. H. Bauer and C. F. Aten, *Absorption spectra of polyatomic molecules at high temperatures. II. Benzene and perfluorobenzene. Kinetics of the pyrolysis of benzene*. The Journal of Chemical Physics, 1963. **39**(5): p. 1253-1260.
145. C. Casiraghi, A. C. Ferrari and J. Robertson, *Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons*. Physical Review B, 2005. **72**(8): p. 085401.
146. J.-H. Liao, Y.-J. Zhao, J.-J. Tang, X.-B. Yang and H. Xu, *High-coverage stable structures of 3d transition metal intercalated bilayer graphene*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016. **18**(21): p. 14244-14251.

147. K. Kimoto and I. Nishida, *An electron diffraction study on the crystal structure of a new modification of chromium*. Journal of the Physical Society of Japan, 1967. **22**(3): p. 744-756.
148. K. Kimoto and I. Nishida, *An Electron Diffraction Study on the Crystal Structure of a New Modification of Chromium*. J. Phys. Soc. Japan, 1967. **22**(3): p. 744.
149. I. Nishida and K. Kimoto, *Crystal habit and crystal structure of fine chromium particles: An electron microscope and electron diffraction study of fine metallic particles prepared by evaporation in argon at low pressures (III)*. Thin Solid Films, 1974. **23**(2): p. 179-189.
150. K. Bewilogua, H. J. Heinitz, B. Rau and S. Schulze, *A chromium carbide phase with B1 structure in thin films prepared by ion plating*. Thin Solid Films, 1988. **167**(1): p. 233-244.
151. J. C. Carver, G. K. Schweitzer and Thomas A. Carlson, *Use of X-Ray photoelectron spectroscopy to study bonding in Cr, Mn, Fe, and Co compounds*. The Journal of Chemical Physics, 1972. **57**(2): p. 973-982.
152. Y. M. Shul'ga, V. I. Rubtsov, V. N. Vasilets, A. S. Lobach, N. G. Spitsyna and E. B. Yagubskii, *EELS, XPS and IR study of C₆₀-2S₈ compound*. Synthetic Metals, 1995. **70**(1): p. 1381-1382.
153. H. Peisert, T. Chassé, P. Streubel, A. Meisel and R. Szargan, *Relaxation energies in XPS and XAES of solid sulfur compounds*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1994. **68**: p. 321-328.
154. E. Agostinelli, C. Battistoni, D. Fiorani, G. Mattogno and M. Nogues, *An XPS study of the electronic structure of the Zn_xCd_{1-x}Cr₂(X = S, Se) spinel system*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1989. **50**(3): p. 269-272.
155. T. D. Durbin, J. R. Lince, S. V. Didziulis, D. K. Shuh and J. A. Yarmoff, *Soft X-ray photoelectron spectroscopy study of the interaction of Cr with MoS₂(0001)*. Surface Science, 1994. **302**(3): p. 314-328.
156. F. Maury, A. Mestari and R. Morancho, *Proceedings of the Symposium on Ceramic Materials Research: Organo-metallic chemical vapour deposition of silicon-rich amorphous SixCl_{1-x} refractory layers using SiEt₄ as a single source*. Materials Science and Engineering: A, 1989. **109**: p. 69-75.
157. G. Boisselier, F. Maury and F. Schuster, *SiC coatings grown by liquid injection chemical vapor deposition using single source metal-organic precursors*. Surface and Coatings Technology, 2013. **215**: p. 152-160.
158. P. Hermet, M. Khalil, R. Viennois, M. Beaudhuin, D. Bourgogne and D. Ravot, *A revisited phonon assignment and electro-mechanical properties of chromium disilicide*. RSC Advances, 2015: p. 1.

159. H. Lange, M. Giehler, W. Henrion, F. Fenske, I. Sieber and G. Oertel, *Growth and optical characterization of CrSi₂ thin films*. physica status solidi (b), 1992. **171**(1): p. 63-76.
160. L. G. Cançado, A. Jorio, E. H. M. Ferreira, F. Stavale, C. A. Achete, R. B. Capaz, M. V. O. Moutinho, A. Lombardo, T. S. Kulmala and A. C. Ferrari, *Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies*. Nano Letters, 2011. **11**(8): p. 3190-3196.
161. S. Abisset and F. Maury, *Low temperature MOCVD of V-C-N coatings using bis(arene)vanadium as precursors*. Surface and Coatings Technology, 1998. **108-109**: p. 200-205.
162. P. L. Timms, *Transition metal vapors in chemical synthesis: the direct preparation of dibenzene I chromium as an undergraduate experiment*. Journal of Chemical Education, 1972. **49**(11): p. 782-784.
163. G. G. Devyatykh, N. V. Larin and P. E. Gaivoronskii, *Mass spectrum of bis(benzene)chromium and the appearance potentials of ions*. Journal of General Chemistry of the USSR, 1969. **39**: p. 1786-1787.
164. R. Sahnoun and C. Mijoule, *Density functional study of metal-arene compounds: mono(benzene)chromium, bis(benzene)chromium and their cations*. The Journal of Physical Chemistry A, 2001. **105**(25): p. 6176-6181.
165. A. Selmani, F. Elfeninat and M. Hliwa, *Electronic and geometric structures of the high- and low-spin multiplets of the Cr(C₆H₆) π complex*. Chemical Physics Letters, 1993. **201**(5): p. 416-420.
166. S. Pignataro and F. P. Lossing, *Mass spectra and ionization potentials of C₆H₆CrC₆H₆ and C₆H₆Cr(CO)₃*. Journal of Organometallic Chemistry, 1967. **10**(3): p. 531-534.
167. Fr. Meyer, F. A. Khan and P. B. Armentrout, *Thermochemistry of transition metal benzene complexes: Binding energies of M(C₆H₆)_x⁺ (x = 1, 2) for M = Ti to Cu*. Journal of the American Chemical Society, 1995. **117**(38): p. 9740-9748.
168. Y. Li and T. Baer, *Dissociation kinetics of energy-selected (C₆H₆)₂Cr⁺ ions: benzene-chromium neutral and ionic bond energies*. The Journal of Physical Chemistry A, 2002. **106**(42): p. 9820-9826.
169. Y. Li, J. E. McGrady and T. Baer, *Metal-Benzene and Metal-CO bond energies in neutral and ionic C₆H₆Cr(CO)₃ studied by threshold photoelectron-photoion coincidence spectroscopy and density functional theory*. Journal of the American Chemical Society, 2002. **124**(16): p. 4487-4494.

170. R. L. Hettich and B. S. Freiser, *Spectroscopic and thermodynamic investigations of transition-metal cluster ions in the gas phase: photodissociation of MFe^+* . Journal of the American Chemical Society, 1987. **109**(12): p. 3537-3542.
171. Charles W. Bauschlicher, Harry Partridge and Stephen R. Langhoff, *Theoretical study of transition-metal ions bound to benzene*. The Journal of Physical Chemistry, 1992. **96**(8): p. 3273-3278.
172. William M. Lamanna, *Metal vapor synthesis of a novel triple-decker sandwich complex: $(\eta^6\text{-mesitylene})_2(\mu\text{-}\eta^6\text{-}\eta^6\text{-mesitylene})Cr_2$* . Journal of the American Chemical Society, 1986. **108**(8): p. 2096-2097.
173. N. N. Travkin, B. G. Gribov and V. P. Rumyants, *Thermal decomposition of bisarene compounds of chromium*. Zhurnal Obshchei Khimii, 1970. **40**(12).
174. N. N. Travkin, V. P. Rumyants and B. G. Gribov, *Thermal decomposition of ethyl- substituted bis-benzenechromium*. Zhurnal Obshchei Khimii, 1971. **41**(9).
175. L. M. Dyagileva, L. M. Pudeev and Y. A. Aleksandrov, Zh. Obshch. Khim., 1973. **43**: p. 446.
176. F. C. Mead and R. E. Burk, *Thermal reactions of benzene*. Industrial & Engineering Chemistry, 1935. **27**(3): p. 299-301.
177. L. D. Brouwer, W. Mueller-Markgraf and J. Troe, *Thermal decomposition of toluene: a comparison of thermal and laser-photochemical activation experiments*. The Journal of Physical Chemistry, 1988. **92**(17): p. 4905-4914.
178. M. A. Oehlschlaeger, D. F. Davidson and R. K. Hanson, *Thermal decomposition of toluene : Overall rate and branching ratio*. Proceedings of the Combustion Institute, 2007. **31**(1): p. 211-219.
179. M. G. Brioukov, J. Park and M. C. Lin, *Kinetic modeling of benzene decomposition near 1000 K: The effects of toluene impurity*. International Journal of Chemical Kinetics, 1999. **31**(8): p. 577-582.
180. B. E. Koel, J. E. Crowell, B. E. Bent, C. M. Mate and G. A. Somorjai, *Thermal decomposition of benzene on the rhodium(111) crystal surface*. The Journal of Physical Chemistry, 1986. **90**(13): p. 2949-2956.
181. D. R. Huntley, S. L. Jordan and F. A. Grimm, *Adsorption and thermal decomposition of benzene on nickel(110) studied by chemical, spectroscopic, and computational methods*. The Journal of Physical Chemistry, 1992. **96**(3): p. 1409-1417.

182. J. Eng, B. E. Bent, B. Frühberger and J. G. Chen, *Studies of the adsorption geometry and decomposition mechanisms of benzene on clean and carbide-modified Mo(110) surfaces using vibrational spectroscopy*. The Journal of Physical Chemistry B, 1997. **101**(20): p. 4044-4054.
183. S. Gordon and B. J. McBride, *Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions, rocket performance, incident and reflected shocks and Chapman-Jouguet detonations*. 1976.
184. S. W. Benson and H. E. O'Neal, *Kinetic data on gas phase unimolecular reactions*. NSRDS-NBS21. National Standard Reference Data Series. 1970.
185. F. Barthélémy and P. Christmann, *Panorama 2010 du marché du molybdène*. 2011. BRGM/RP-60204-FR.
186. Z. Li, Y. He and W. Gao, *Use of a solid-state oxygen pump to study oxidation kinetics of Cr and Mo*. Oxidation of Metals, 2000. **53**(5-6): p. 577.
187. Q. Wang, Z. Wu, F. Zhou and J. Yan, *Comparison of crack resistance between ternary CrSiC and quaternary CrSiCN coatings via nanoindentation*. Materials Science and Engineering: A, 2015. **642**: p. 391-397.
188. A. Leyland and A. Matthews, *On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour*. Wear, 2000. **246**(1-2): p. 1-11.
189. B. R. Lawn, A. G. Evans and D. B. Marshall, *Elastic/Plastic indentation damage in ceramics: The median/radial crack system*. Journal of the American Ceramic Society, 1980. **63**(9-10): p. 574-581.
190. G. M. Pharr, *Measurement of mechanical properties by ultra-low load indentation*. Materials Science and Engineering: A, 1998. **253**(1-2): p. 151-159.
191. *Microstructure and Wear of Materials : Chapter 5 Grooving Wear*, in *Tribology Series*, G. Karl-Heinz Zum, Editor. 1987, Elsevier. p. 132-350.
192. T. Y. Tsui, G. M. Pharr, W. C. Oliver, C. S. Bhatia, R. L. White, S. Anders, A. Anders and I. G. Brown, *Nanoindentation and nanoscratching of hard carbon coatings for magnetic disks*. MRS Online Proceedings Library Archive, 1995. **383**: p. 447.
193. K. L. Johnson, *Contact Mechanics*. Cambridge University Press. 1985, London, UK.
194. D. Tabor, *The Hardness of Metals*. Oxford University Press. 1951, London, UK.
195. J. Musil, P. Karvanková and J. Kasl, *Hard and superhard Zr-Ni-N nanocomposite films*. Surface and Coatings Technology, 2001. **139**(1): p. 101-109.

196. B. D. Beake, Li Ning, C. Gey, S. C. Veldhuis, A. Komarov, A. Weaver, M. Khanna and G. S. Fox-Rabinovich, *Wear performance of different PVD coatings during hard wet end milling of H13 tool steel*. Surface and Coatings Technology, 2015. **279**: p. 118-125.
197. C. Ducros and F. Sanchette, *Multilayered and nanolayered hard nitride thin films deposited by cathodic arc evaporation. Part 2: Mechanical properties and cutting performances*. Surface and Coatings Technology, 2006. **201**(3–4): p. 1045-1052.
198. F. Lomello, F. Sanchette, F. Schuster, M. Tabarant and A. Billard, *Influence of bias voltage on properties of AlCrN coatings prepared by cathodic arc deposition*. Surface and Coatings Technology, 2013. **224**: p. 77-81.
199. H. A. Chaliyawala, G. Gupta, P. Kumar, G. Srinivas, Siju and H. C. Barshilia, *Structural and mechanical properties of reactively sputtered TiAlC nanostructured hard coatings*. Surface and Coatings Technology, 2015. **276**: p. 431-439.
200. Z. B. Qi, Z. T. Wu and Z. C. Wang, *Improved hardness and oxidation resistance for CrAlN hard coatings with Y addition by magnetron co-sputtering*. Surface and Coatings Technology, 2014. **259**, Part B: p. 146-151.
201. P. C. Wo, X. L. Zhao, P. R. Munroe, Z. F. Zhou, K. Y. Li, D. Habibi and Z. H. Xie, *Extremely hard, damage-tolerant ceramic coatings with functionally graded, periodically varying architecture*. Acta Materialia, 2013. **61**(1): p. 193-204.
202. H. Abu Samra, A. Kumar, J. Xia, T. Staedler and X. Jiang, *Development of a new generation of amorphous hard coatings based on the Si–B–C–N–O system for applications in extreme conditions*. Surface and Coatings Technology, 2013. **223**: p. 52-67.
203. C. Ducros, C. Cayron and F. Sanchette, *Multilayered and nanolayered hard nitride thin films deposited by cathodic arc evaporation. Part 1: Deposition, morphology and microstructure*. Surface and Coatings Technology, 2006. **201**(1–2): p. 136-142.
204. H. Kato, M. Takahashi and K. Ikeuchi, *Nanoindentation hardness test for estimation of Vickers hardness*. Transactions of JWRI, 2006. **35**(1): p. 2006.
205. J. D. B. De Mello, J. L. Gonçalves Jr and H. L. Costa, *Influence of surface texturing and hard chromium coating on the wear of steels used in cold rolling mill rolls*. Wear, 2013. **302**(1–2): p. 1295-1309.
206. A. Aubert, J. Danroc, A. Gaucher and J. P. Terrat, *Hard chrome and molybdenum coatings produced by physical vapour deposition*. Thin Solid Films, 1985. **126**(1–2): p. 61-67.
207. T. H. Kim and B. C. Kim, *Chromium carbide laser-beam surface-alloying treatment on stainless steel*. Journal of Materials Science, 1992. **27**(11): p. 2967-2973.

208. M. Antonov and I. Hussainova, *Thermophysical properties and thermal shock resistance of chromium carbide based cermets*. Proc. Estonian Acad. Sci. Eng., 2006. **12**(4): p. 358-367.
209. P. J. Burnett and D. S. Rickerby, *The relationship between hardness and scratch adhesion*. Thin Solid Films, 1987. **154**(1): p. 403-416.
210. A. Dittmar, K. Gärtner, E. Glaser, G. Götz, B. Weber, W. Wesch and A. Witzmann, *High energy ion beam analysis of solids*. Physical Research, ed. G. Götz and K. Gärtner. Vol. 6. 1988: Akademie-Verlag Berlin.
211. *Scratch-test atlas of typical failure modes obtained in scratch testing with the Revetest instrument*. 2000.
212. S. J. Bull, *Failure modes in scratch adhesion testing*. Surface and Coatings Technology, 1991. **50**(1): p. 25-32.
213. S. J. Bull, *Failure mode maps in the thin film scratch adhesion test*. Tribology International, 1997. **30**(7): p. 491-498.
214. S. J. Bull and E. G. Berasetegui, *An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing*. Tribology International, 2006. **39**(2): p. 99-114.
215. K. L. Mittal, *Adhesion measurement of thin films*. Electrocomponent Science and Technology, 1976. **3**: p. 21-42.
216. A. Ern and V. Giovangigli, *Fast and accurate multicomponent transport property evaluation*. Journal of Computational Physics, 1995. **120**(1): p. 105-116.
217. A. Ern, V. Giovangigli and M. D. Smooke, *Numerical study of a three-dimensional Chemical Vapor Deposition reactor with detailed chemistry*. Journal of Computational Physics, 1996. **126**(1): p. 21-39.
218. K. J. Kuijlaars, C. R. Kleijn and H. E. A. Van den Akker, *Modelling of a cold-wall tungsten CVD reactor : Validation of PHOENICS-CVD*. PHOENICS J., 1995. **8**(4): p. 465-490.
219. M. Pons, C. Bernard, H. Rouch and R. Madar, *The modelling routes for the chemical vapour deposition process: application to Si1-xGex deposition*. Applied Surface Science, 1995. **91**(1-4): p. 34-43.
220. *FACT, Facility for the Analysis of Chemicals Thermodynamics*, base de données développée par le CRCT (Centre de Recherche en Calcul Thermochimique), Ecole Polytechnique de Montréal, Québec, Canada.

Références

221. *NIST Chemical Kinetics Database*, base de données développée par NIST (National Institute of Standards and Technology), Gaithersburg, Etats-Unis.
222. *NIST Chemistry WebBook*, base de données développée par NIST (National Institute of Standards and Technology), Gaithersburg, Etats-Unis.
223. *The Chemkin Thermodynamic Database*, base de données développée par R.J. Kee, F.M. Rupley et J.A. Miller, Sandia National Laboratories, Etats-Unis.
224. *Thermo-Calc Thermodynamic Databases*, base de données développée par Thermo-Calc Software, Stockholm, Suède.
225. *JANAF Thermochemical Tables (Joint Army Navy Air Force)*, base de données développée par Dow Chemical Company, Midland, Etats-Unis.
226. *SGTE Databases (Scientific Group Thermodata Europe)*.
227. R. J. Kee, F. M. Rupley and J. A. Miller, *Chemkin-II : a Fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics*. 1989.
228. J. K. Robert, F. M. Rupley, E. Meeks and J. A. Miller, *Chemkin-III : a Fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical and plasma kinetics*. 1996.
229. H. A. Jakobsen, *Elementary kinetic theory of gases*, in *Chemical reactor modeling*. 2014, Springer International Publishing.
230. R. J. Kee, F. M. Rupley, J. A. Miller, M. E. Coltrin, J. F. Grcar, E. Meeks, H. K. Moffat, A. E. Lutz, G. Dixon-Lewis, M. D. Smooke, J. Warnatz, G. H. Evans, R. S. Larson, R. E. Mitchell, L. R. Petzold, W. C. Reynolds, M. Caracotsios, W. E. Stewart, P. Glarborg, C. Wang and O. Adigun, *Chemkin Collection*. 2000. Release 3.6, Reaction Design, Inc., San Diego, CA.
231. R. A. Svehla, *Estimated Viscosities and Thermal Conductivities of Gases at High Temperatures*. 1962. NASA technical report R-132.
232. M. W. Jr. Chase, Editor, *NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition*. Journal of Physical and Chemical Reference Data. Vol. Monograph No.9. 1998. 1-1951.
233. F. Jellinek, *Character of the ligands in dibenzene chromium*. Nature, 1960. **187**: p. 871-872.
234. F. Jellinek, *The crystal structure of dibenzene chromium at room temperature*. Journal of Organometallic Chemistry, 1963. **1**(1): p. 43-50.
235. F. A. Cotton, W. A. Dollase and J. S. Wood, *The crystal structure and molecular structure of dibenzenechromium*. Journal of the American Chemical Society, 1963. **85**: p. 1543–1544.

236. E. Keulen and F. Jellinek, *Molecular symmetry and crystal structure of dibenzene chromium*. Journal of Organometallic Chemistry, 1966. **5**: p. 490-492.
237. H. P. Fritz and E. O. Fischer, *Die Spektren von Bisbenzolmetall-Komplexen im fernen Infrarot*. Journal of Organometallic Chemistry, 1967. **7**: p. 121-127.
238. L. H. Ngai, F. E. Stafford and L. Schäfer, *The symmetry of gaseous dibenzenechromium*. Journal of the American Chemical Society, 1969. **91**: p. 48-49.
239. E. Förster, G. Albrecht, W. Dürselen and E. Kurras, *Neutronenbeugung an Bis(benzolchrom), (C₆H₆)₂Cr. Verfeinerung der Struktur*. Journal of Organometallic Chemistry, 1969. **19**: p. 215-217.
240. J. T. S. Andrews, E. F. Westrum and N. Bjerrum, *Heat capacity and vapor pressure of crystalline bis(benzene)chromium. Third-law entropy comparison and thermodynamic evidence concerning the structure of bis(benzene)chromium*. Journal of Organometallic Chemistry, 1969. **17**: p. 293-302.
241. J. Brunvoll, S. J. Cyvin and L. Schäfer, *Normal coordinate analysis for the whole molecule of dibenzenechromium*. Journal of Organometallic Chemistry, 1971. **27**: p. 69-71.
242. H. P. Fritz, W. Lüttke, H. Stammreich and R. Forniers, *IR-und Raman-Untersuchungen zur Struktur des Di-Benzol-Chroms, seines Kations sowie verwandter Verbindungen*. Spectrochimica Acta, 1961. **17**: p. 1068-1091.
243. L. Schäfer and J. F. Southern, *Some additional evidence for the sixfold symmetry of benzene in dibenzenechromium in the vapor phase*. Journal of Organometallic Chemistry, 1970. **24**: p. C13-C15.
244. K. Tamagawa, T. Iijima and M. Kimura, *Molecular structure of benzene*. Journal of Molecular Structure, 1976. **30**: p. 243-253.
245. J. O. Hirschfelder, *Simple method for calculating moments of inertia*. Journal of Chemical Physics, 1940. **8**(5): p. 431-431.
246. R. G. Snyder, *On the infrared spectrum of dibenzene chromium*. Spectrochimica Acta, 1959. **10**: p. 807-819.
247. J. F. Cordes and S. Schreiner, *Dampfdruckmessungen bei einigen Aromatenkomplexen*. Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 1959. **299**: p. 87-91.
248. E. O. Fischer and S. Schreiner, *Verbrennungswärme und Bildungswärme von Di-benzol-chrom*. Chemische Berichte, 1958. **91**: p. 2213-2215.

Références

249. A. K. Fischer, F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Heats of combustion and formation of bis-benzenechromium*. Journal of Physical Chemistry, 1959. **63**: p. 154-155.
250. J. A. Connor, H. A. Skinner and Y. Virmani, *Microcalorimetric studies. Thermal decomposition and iodination of bis(benzene)chromium, bis(benzene)-chromium iodide, and some (arene)chromium tricarbonyls*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1, 1973. **69**: p. 1218-1225.
251. E. O. Fischer, S. Schreiner and A. Reckziegel, *Über Aromatenkomplexe von Metallen, XLII: Bildungswärmen von Di-mesitylen-chrom(0) und Di-pseudocumol-chrom(0)*. Chemische Berichte, 1961. **94**: p. 258-262.
252. V. I. Tel'noi and I. B. Rabinovich, *Thermochemistry of organic compounds of transition metals*. Russian Chemical Reviews (translated from Uspekhi Khimii), 1977. **46**: p. 1337-1367.
253. M. V. Roux, M. Temprado, J. S. Chickos and Y. Nagano, *Critically evaluated thermochemical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 2008. **37**: p. 1855-1996.

Résumé :

La protection des gaines de combustible de réacteur nucléaire contre l'oxydation à haute température en conditions accidentelles est essentielle pour garantir leur intégrité, c'est-à-dire celle de la première barrière de confinement. Celle-ci peut s'effectuer par le dépôt d'un revêtement sur leur paroi interne et ce sont les procédés CVD qui sont les plus à même de le faire. Il s'agit plus précisément du procédé DLI-MOCVD qui a été utilisé ici pour déposer des revêtements à base de chrome (chrome métallique Cr(S) cristallisé) et de carbures de chrome (carbures de chrome Cr_xC_y amorphes non recyclés, recyclés et $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$ dopés au Si), réputés pour leur bonne résistance à l'oxydation. Afin d'améliorer la qualité des revêtements, le procédé de dépôt a été optimisé à l'aide de simulations numériques. Après une réflexion sur le mécanisme chimique, un modèle cinétique réactionnel du dépôt d'un revêtement Cr_xC_y amorphe a pu être ajusté et validé. Il a aussi été montré que la solution utilisée de précurseur organométallique bis(arène)chrome et de solvant toluène pouvait être directement recyclée, augmentant ainsi le potentiel d'industrialisation du procédé. Les propriétés physico-chimiques et structurales des revêtements déposés avec ce procédé ont été caractérisées. Une étude des propriétés mécaniques de ces revêtements a par ailleurs été entreprise. Il en ressort que, comparés à des revêtements apparentés déposés par d'autres procédés, ceux déposés par DLI-MOCVD possèdent notamment une dureté élevée (jusqu'à une trentaine de GPa), des contraintes résiduelles en compression, une bonne adhérence avec leur substrat et enfin une résistance à l'usure abrasive différente suivant la température. L'évaluation de leur résistance à l'oxydation à 1200 °C a révélé les excellentes performances des revêtements en carbures de chrome amorphes, qui permettent de retarder l'oxydation catastrophique de plus de deux heures pour une épaisseur de 10 µm. Tous les autres revêtements augmentent la tenue en température des substrats en zircaloy mais ne retardent pas autant l'oxydation catastrophique.

Summary :

Nuclear fuel cladding tubes resistance against high temperature oxidation during accident conditions is crucial because it means protecting the first containment barrier. This can be done by coating the inner wall of the cladding tube with CVD processes, which are most likely to do so. More specifically, we used DLI-MOCVD to grow chromium based (Cr(S), metallic crystalline chromium) and chromium carbides based (amorphous chromium carbides Cr_xC_y , recycled Cr_xC_y , silicon doped $\text{Cr}_x\text{Si}_z\text{C}_y$) coatings, known for their good oxidation resistance. The coating process was optimized using numerical modelling to improve coatings performance. A reaction kinetics model of the deposition process of amorphous Cr_xC_y coatings was adjusted and validated after the identification of the chemical mechanism. It was also shown that the liquid solution containing organometallic precursor (bis(arene)chromium) and solvent (toluene) could be directly recycled, thereby increasing the industrialization potential of such process. Physical, chemical and structural properties of coatings deposited with this process were characterized. A study of the coatings mechanical properties has also been undertaken. It shows that compared to related coatings grown with other processes, those deposited by DLI-MOCVD exhibit a particularly high hardness (up to 30 GPa), compressive residual stresses, good adhesion with the substrate and finally a different abrasive wear resistance depending on the temperature. The assessment of their oxidation resistance at 1200 °C revealed excellent performances of amorphous chromium carbides coatings, which can delay catastrophic oxidation up to two hours with only a 10 µm thickness. All the other coatings only increase the thermal resistance of zircaloy substrates.